

DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT EINIGER SCHIFF-BASEN MIT JODMETHYL

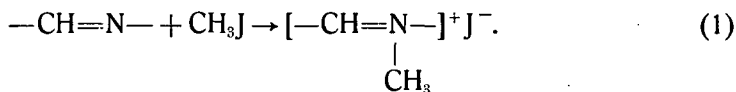
Von J. HIRES und L. SÁSKA

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 26. September 1958)

Es wurde die Geschwindigkeit der Jodmethyl-Addition von einigen aromatischen und aliphatischen Schiff-Basen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei 25° und 50° C gemessen. Aus den bei beiden Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wurde die Reaktionswärme des Vorganges ausgerechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von den einzelnen Substituenten und ihrer Stelle beeinflusst.

Auf den Stickstoff der Doppelbindung C=N der Schiff-Basen lassen sich Alkylhalogenide leicht additionieren. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist in alkoholischem Mittel durch die elektrometrische Titration der in die Lösung geratenden Jodionen leicht verfolgbar, da deren Menge äquivalent mit der reagierten Schiff-Base ist:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes der C=N Doppelbindung, d. h. von dessen Ladungsdichte bestimmt. Bei aromatischen Systemen besteht zwischen den π Elektronen des Phenylringes und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes infolge des elektromeren Effektes eine Wechselwirkung. Bei nicht-substituierten Derivaten muß man in erster Annäherung diese Wirkung berücksichtigen. Bei aliphatischen Derivaten ist das Elektronenpaar des Stickstoffes infolge der elektronenabstoßenden Wirkung der Paraffinkette noch weniger in Anspruch genommen, und demzufolge ist es zu erwarten, daß bei Schiff-Basen mit Paraffinkette die Geschwindigkeit der Methyljodid-Addition die der entsprechenden aromatischen Schiff-Basenverbindungen (Benzalanilin) übertrifft.

Als Folge der in dem aromatischen Ring vor sich gehenden Substitution tritt die induktive Wirkung der Substituenten ebenfalls auf, und so muß zwei Effekten Rechnung getragen werden. Abhängig sowohl von der Stelle der Substitution, als auch von dem Charakter der Substituenten kann als Resultat beider Wirkungen die Elektronendichte des Stickstoffes der Azomethin-Bindung ab- oder zunehmen. Demzufolge, mit den nicht-substituierten aromatischen Derivaten (Benzalanilin) in Vergleich gestellt, wächst oder verringert sich die Geschwindigkeit der Methyljodid-Addition der Derivative.

Nach der Erfahrung von HERTEL und SCHINZEL [1] übt die Substitution des Anilinringes eine verhältnismäßig größere Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, als die sich auf dem Aldehydring durchgeführte Substitution.

Tabelle 1

	Verbindung	k. min ⁻¹		ΔH cal.
		20°C	50°C	
1.	Benzalanilin	0,00554	0,0300	12400
2.	2-Nitrobenzalanylil	0,00436	0,0200	11620
3.	3-Nitrobenzalanylil	0,00519	0,0220	9009
4.	4-Nitrobenzalanylil	0,00350	0,0175	12300
5.	2-Oxybenzalanylil	0,0045	0,0186	11560
6.	4-Oxybenzalanylil	0,0106	0,0388	9926
7.*	4-Methoxybenzalanylil	—	0,028	—
8.	Benzal-3-nitroanylil	0,00157	0,00366	6476
9.*	Benzal-4-nitroanylil	—	0,0012	—
10.*	Benzal-4-methoxyanylil	—	0,033	—
11.*	Ginnamalanilin	—	0,0086	—
12.*	4-Nitrocinnamalanilin	—	0,0080	—
13.	Benzal- α -naphthylamin	0,00857	0,0226	7423
14.	Buthylidenbuthylamin	0,0147	0,104	14965
15.	Buthylidenanylil	0,00455	0,0223	12610

Die Ergebnisse unserer Messungen wurden auf Tabelle 1 dargestellt, ergänzt durch die Daten von HERTEL und SCHINZEL.

Auswertung der experimentellen Resultate

Es kann festgesetzt werden, daß die Geschwindigkeit der Methyljodid-Addition des Buthylidenbuthylamin (Verbindung 14) — betreffs der Größenordnung — die entsprechende aromatische Basenverbindung (Verbindung 1) übertrifft. Dies stimmt mit dem auf theoretischem Gebiet erwarteten Ergebnis überein. Der bei dem Buthylidenanylil (Verbindung 15) erhaltene Wert zeigt, daß der Einfluß der Paraffinkette des Aldehydteiles nur in geringem Maße wirksam ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den aromatischen Aminteil beeinträchtigt. Die in das aromatische Aldehydmolekül in ortho- oder para-Stellung substituierte NO₂-Gruppe (Verbindung 2 und 4) verringert die Geschwindigkeit im Vergleich mit dem Benzalanilin in größerem Maße als die in meta-Stellung (Verbindung 3). Infolge des positiven Charakters des Stickstoffes der NO₂-Gruppe, tritt eine, gegen die Nitrogruppe gerichtete induktive Wirkung auf, die zur Verminderung der Elektronendichte des aromatischen Kerns führt. Der positive Charakter des Stickstoffes der Nitrogruppe bestimmt auch die Richtung des elektromeren Effekts, was vor allem zu der weiteren Verminderung der Elektronendichte der o-, p-Stellung führt. Wesentlich größer ist die geschwindigkeitsverringende Wirkung der Nitrogruppe, wenn wir sie in den Anilinring substituieren (Verbindung 8, 9). Infolge der

* E. Hertel und M. Schinzel: Z. phys. Chem. 48 289 (1941).

sich gegen die Nitrogruppe gerichteten, induktiven Wirkung übt in erster Reihe die o-, p-, in zweiter Reihe die meta-stellige Substitution die größte elektronenanziehende Wirkung auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffes aus.

Die gegen das Phenol-Hydroxyl gerichtete induktive Wirkung ist kleiner als der infolge des freien Elektronenpaares des Sauerstoffes vom Hydroxylsubstituenten auftretende, gegen den aromatischen Kern gerichtete elektromere Effekt. Da der elektromere Effekt größer ist als die induktive Wirkung, wächst in der, von der Hydroxylgruppe gerechneten o-, p-Stellung die Elektronendichte des aromatischen Kernes an, demzufolge wird das Elektronenpaar des Stickstoffes der Azomethinbindung ebenfalls weniger in Anspruch genommen. Im Vergleich mit dem Benzanilin muß daher die Jodmethyl-Reaktionsgeschwindigkeit des 2-Oxybenzanilins und des 4-Oxybenzanilins zunehmen. Dies tritt auch bei dem p-Derivat tatsächlich ein (Verbindung 6). Bei Verbindung 5 bildet sich zwischen den Hydroxylsubstituenten in o-Stellung und dem Stickstoff der Azomethinbindung eine Wasserstoffbrücke aus, die die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert.

Experimenteller Teil

Wir ließen die Schiff-Basen und das Methyljodid in Alkohol von 96% reagieren. In der Reaktionsmischung betrug die Konzentration der Schiff-Base, 0,05 bzw. 0,25 Mol, die des Methyljodids 0,15 Mol. Die Reaktion wurde bei 25 und 50°C in Thermostat durchgeführt. Das entstandene Jodidion wurde potentiometrisch titriert, mit 0,1 molarem Silbernitrat. Die der Reaktionsmischung entnommene Probe wurde mit Eiswasser auf zweifaches Volumen verdünnt, mit der Absicht, bei der 5—6 Minuten dauernden Titration die Ungenauigkeit zu vermeiden. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit wurden mit der bekannten bimolekularen Gleichung ausgerechnet:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2)$$

Die Reaktionswärme ergibt sich aus der Gleichung

$$\Delta H = 4,573 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} \quad (3)$$

Die Darstellung der Verbindungen ging folgendermaßen vor sich:

Benzalanilin. Wir ließen eine äquimolare Menge von Benzaldehyd und Anilin in Alkohol reagieren. Aus 70%-igem Alkohol kristallisiert. Schmp. 51,5°C.

2-Nitrobenzanilin. Darstellbar aus äquimolaren Mengen von 2-Nitrobenzaldehyd und Anilin in alkoholischem Mittel auf Wasserbad erwärmt. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 66,5°C.

3-Nitrobenzanilin. Entsteht aus 3-Nitrobenzaldehyd und Anilin, auf Wasserbad erwärmt, in alkoholischem Mittel. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 65,5°C.

4-Nitrobenzanilin. Es entsteht, wenn die zwei Komponenten auf Wasserbad in alkoholischem Mittel erwärmt werden. Aus Ligroin kristallisiert. Schmp. 91°C.

Benzal-3-nitroanilin. Wir wärmen die äquimolare Mengen von Benzaldehyd und Metanitroanilin in alkoholischem Mittel auf Wasserbad. Aus Zyklohexan kristallisiert. Schmp. 71°C.

2-Oxybenzalanilin. Entsteht durch Erwärmung der Komponenten auf Wasserbad in Ätherlösung. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 73°C.

Buthylidenbuthylamin. Zu Petroläther-Lösung des Buthylaldehyd dosieren wir langsam, bei Abkühlung mit Eis, das Buthylamin. Die Petroläther-Lösung wird vom Wasser abgesondert und über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Siedep. 141—144°C, n_D^{25} : 1,4211.

Buthylidenanilin. Dem Anilin wird bei Abkühlung mit Eis Buthylaldehyd zugefügt. Es wird vom Wasser abgesondert, getrocknet, schließlich unter reduziertem Druck destilliert. Siedep. 84—87°C (7—8 Hg mm.), n_D^{25} : 1,5765.

* * *

Herrn Prof. DR. Á. KISS, dem Direktor dem Instituts sprechen wir für seine wertvollen Ratschläge auch hier unseren besten Dank aus.

Literatur

[1] Hertel, E., M. Schinzel: Z. phys. Chem. 48, 289 (1941).