

D. 2721

KELÁT-RENDSZEREK CIKLODEHIDROGÉNEZÉSÉRŐL

Kandidátusi dolgozat
Benyújtja: Dr. Messmer András

- 1964 -

Budapest

T A R T A L O M

<u>Bevezetés és probléma-felvetés</u>	1 oldal
<u>I. A kelát-szerkezetre vonatkozó vizsgálatok</u>	5 oldal
1. A modell-vegyületek kiválasztása	5 oldal
2. Fém-komplexek előállítása és vizsgálata	6 oldal
3. A modell-vegyületek infravörös spektrumai	11 oldal
4. A finomszerkezeti probléma	13 oldal
5. A kvantumkémiái közelítések eredményei	18 oldal
<u>II. A ciklodehidrogénezés mechanizmus-vizsgálatai</u>	19 oldal
1. A ciklodehidrogénezési reakció	19 oldal
2. A tribrom-fenol-bróm, mint új ciklodehidrogé- nező reagens	22 oldal
3. A ciklodehidrogénezés kinetikája	28 oldal
4. A nafto-fenazin-képződés mechanizmusa	33 oldal
5. A ciklodehidrogénezés deutérium izotóp effektusa	40 oldal
6. Az elektrofil támadópont kérdése; S_Ei-N,N mechanizmus	44 oldal
7. A mechanizmus-vizsgálatok eredményei	48 oldal
<u>III. A ciklodehidrogénezési reakció kiterjesztése és határai</u>	54 oldal
1. A pszeudoaromás N-H..N kelátok típusainak felmérése	54 oldal
2. Az új típusok modelljeinek szintézise és szerkezete	58 oldal
3. A ciklodehidrogénezés vizsgálata az egyes típusoknál	65 oldal
4. Szintézisek az új ciklodehidrogénezési reakcióval	69 oldal
5. Következtetések és távolabbi kilátások	75 oldal
<u>Kísérleti rész</u>	82 oldal
<u>IV. Összefoglalás</u>	114 oldal
<u>V. Irodalom</u>	120 oldal

I. Bevezetés és probléma-felvetés

Ismeretes, hogy az X-H..Y hidrogén-híd kötésenergiája csak abban az esetben nagyobb átlagosan 3-10 kcal/mól-lal a molekulák közötti kölcsönhatás energiájánál, ha X-et ill. Y-t nitrogén, oxigén vagy fluor-atom képezi. Ez esetben a vegyületek fizikai és kémiai sajátosságait a hidrogén-hidak képződése oly mélyrehatóan befolyásolja, hogy ez, a kovalens kapcsolatnál gyengébb kötés-típus is, fontos szerephez jut az életfolyamatokban és az anyagok gyakorlati felhasználása terén. Így pl. a proteinek peptid-láncait hidrogén-hidak tartják össze, de ugyancsak hidrogén-hidak biztosítják a nylon kedvező tulajdonságait, mely utóbbiban metil-csoportokkal helyettesítve a hidban lévő hidrogén-atomokat és ezáltal kizárva a hidrogén-híd képződését, teljesen más természetű, gumisajátú anyagok keletkeznek.

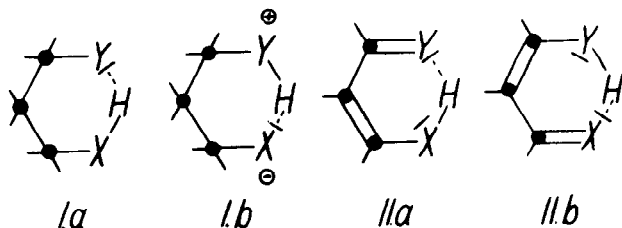
A molekulán belüli hidrogén-hidak, a hidrogén-kelát-rendszerek kialakulásánál az egyértékű fluor-atom már alárendeltebb szerepet visz és így a stabil kelátok alaptípusait az O-H..O, az N-H..N, valamint ezek kombinációi, az O-H..N és az N-H..O kapcsolatok hozzák létre.

A belső hidrogén-híd, a szerves vegyületek fizikai sajátosságain /forrpon, olvadáspont, tenzió, oldékonyság/ túlmenően, még fokozottabban befolyásolja a kémiai sajátosságokat, mégpedig rendszerint a hidrogén-hidban résztvevő funkciós csoportok reakcióképességének a csökkenése, ill. megváltozása értelmében. Így pl. a hidrogén-kötésben résztvevő hidroxil-csoport nehezebben éteresíthető és eszteresíthető, a karbonil-csoport a szokásos karbonil reakciókat lassabban adja. Annak ellenére, hogy az utóbbi években Hadzi /1/ valamint Pimentel és McClellan /2/ szerkesztésében a hidrogén-kötéssel foglalkozó két kiváló könyv is megjelent, mégis a szerves hidrogén-kelát-rendszerek sajátosságainak rendszerező feldolgozása hiányzik a monográfikus irodalomból. E dolgo-

zat keretei között nem vállalkozhattunk e hiány kiküszöbölésére, de mindenesetre rá kell mutatnunk arra, hogy szerkezeti szempontból az egyszerű semleges kelát-vegyületek két alapvetően különböző csoportba oszthatók:

- 1./ Közönséges kelát-rendszerek
- 2./ Pszeudoaromás kelát-rendszerek

Az általában előforduló - a hidrogén-atomot is beleértve - öt-, hat- vagy hét-tagu gyűrűt alkotó kelátok molekuláiban az X-H..Y molekula-részlet lényegében egy Brönsted-féle sav-bázis-párt alkot, de az elvileg elképzelhető proton átmenet az egyik pillérről a másikra a keláció folytán ikerionos szerkezethez vezet /I.a., I.b./, mely utóbbi kialakulásának kicsi a valószínűsége. Ezeket a kelát-rendszereket tekintjük "közönséges kelátoknak".



Lényegesen más a helyzet a hattagu, két kettős-kötést tartalmazó kelátokban, ahol a hidrogén-atomot viselő, egyik pillér-atom osztatlan elektrópárja is résztvesz a π -elektronok delokalizációjában. Mivel ezekben a rendszerekben az aromás sextettre emlékeztető hat π -elektronos delokalizáció képes kialakulni, ezért ezeket "pszeudoaromás kelátok"-nak nevezük a továbbiakban. A pszeudoaromás kelátokban a proton átmenet az egyik pillérről a másikra, a konjugált lánc elektron-eltolódása folytán, ismét semleges vegyülethez vezet /II.a., II.b./. Ennek a szerkezeti adottságnak a következmé-

nyeként itt mindig számítanunk kell, vagy a két határszerkezet valódi egyensúlyának a fellépésére /tautomeriájára/, vagy a két határszerkezet közötti rezonáns hibrid keletkezésére /mezomeriára/. A pszeudoaromás kelátokban meglévő π -elektron delokalizáció, valamint a gyűrű trigonális hibrid-állapotú tag-atomjainak kedvező vegyértékszöge folytán a σ -kötésrendszer feszültség-mentessége, elméleti oldalról indokolja e kelátok viszonylagos stabilitását.

A pszeudoaromás kelátoknál - a hidrogén-híd minősége szerinti említett osztályozásban - éppen a proton átmenet könnyedsége miatt a típusok száma négyről háromra csökken:

- 1./ O-H..O
- 2./ N-H..N
- 3./ N-H..O /ill. O-H..N/

Mind a három alaptípusnak megfelelő vegyületek közös saját-sága, hogy valóban stabilis hidrogén kelátokat és könnyen képződő fém-komplexeiket alkotnak, mint pl. az acetyl-aceton, az o-amino-azo-benzol, a szalicil-aldehid-anil stb. és fém-komplexeik. Feltűnő azonban, hogy a pszeudoaromás kelátok három alaptípusa közül kizárólag az N-H..N rendszerek azok, melyek egy gyakorlati szempontból is nevezetes kémiai saját-sággal rendelkeznek. A pszeudoaromás N-H..N kelátokon ugyan-is bizonyos feltételek mellett ciklizáló dehidrogénezés hajtható végre, azaz a hidat alkotó hidrogén eltávolításával kovalens kötésű gyűrűk, heteroaromás azolium-sók keletkeznek.

Mindössze kétféle pszeudoaromás kelát típus ciklizáló dehidrogénezését ismerjük: az α -benzol-azo-N-fenil- β -naftil-amin átalakulását difenil-nafto-triazolium-sóvá és a formazánok átalakulását difenil-tetrazolium-sókká. Jóllehet e két rokon folyamatot már a századforduló előtt felfedezték, nem ismeretes sem a mechanizmusuk, sem a reakciók általánosíthatóságának ill. határainak a feltételei. Ugyancsak tisztázatlan probléma az a kérdés, hogy milyen finomszerkezeti

adottságok indokolják, hogy a pseudoaromás kelátok közül csak az N-H..N rendszerek hajlamosak a ciklizáló dehidrogénezésre.

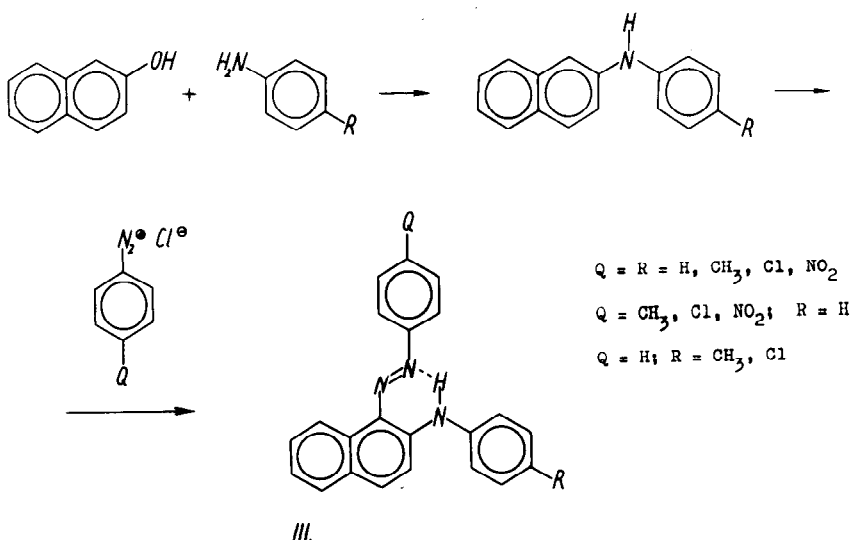
E dolgozat célkitűzése, azoknak a vizsgálatainknak az összefoglalása, melyek a pseudoaromás N-H..N kelátok finomszerkezetének a megközelítésére és a ciklizáló dehidrogénezés mechanizmusának a felderítésére irányultak. A további célkitűzés a konkrét vegyületekkel végzett vizsgálati eredmények alapján a pseudoaromás N-H..N rendszerek típusainak a felmérése és azoknak a jellegzetes sajátságoknak a megkeresése, melyek általánosíthatók és lehetővé teszik új típusú azolium-sók szintézisét.

II. A kelát-szerkezetre vonatkozó vizsgálatok.

II.1. A modell-vegyületek kiválasztása.

A pszeudoaromás N-H..N kelátok vizsgálatához modell-vegyületek céljából az azo-kapcsolás útján hozzáférhető, Zincke és Lawson /3/ által már 1887-ben leírt α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamint /a továbbiakban BFNA, III./ és új vegyületekként a különböző elektrontoló ill. elektronszívó szubsztituenseket /Q ill. R/ tartalmazó származékait állítottunk elő. Ennek a vegyület-csoportnak előnye a formazán-rendszerekkel szemben, hogy a N-pillérekhez kapcsolódó fenil-csoportok már eleve megkülönböztethetők és ilymódon az elektron-effektusok szerepe ugy a szerkezeti, mint a mechanizmus vizsgálatoknál finomabban tanulmányozható:

A modell-vegyületek előállítását ugy végeztük, hogy anilint ill. magban szubsztituált származékait β -naftollal ömlesztettünk össze, majd a nyert N-fenil- β -naftilamin-vegyületet diazotált anilinnal, ill. magban helyettesített származékaival azo-kapcsoltuk:



A vörös színű, kristályos szubsztituálatlan alapvegyületről már Zincke és Lawson megállapították, hogy oxidálászer pl. krómsav hatására a szintelen, vízben oldódó di-fenil-nafto-triazolium-sóvá alakítható át. Ez utóbbi viszont cinkpor, vagy nátrium-amalgám segítségével visszaalakítható a vízben nem oldódó színes azo-vegyületté. Kuhn és Ludolphy /4/ foglalkozott később e vegyület-típussal néhány szubsztituált származékot és azok nafto-triazolium-sóit állítva elő. Ugy találták, hogy a szintelen triazolium-sókat nemcsak kémiai reagenciák, hanem számos baktérium és általában az élő sejt és a szövetek, ill. ezekre jellemző redukáló ferment-rendszerek is képesek színes azo-vegyületekké visszaalakítani. Ily módon a nafto-triazolium-sók, hasonlóan a tetrazolium sókhoz, kitűnő biológiai redox-indikátoroknak mutatkoznak.

Nem foglalkoztak ezideig azonban a BFNA típusu vegyületek kelát-szerkezetével és ezért mindenek előtt arra törekedtünk, hogy az elméletileg feltételezett kelát-szerkezetet igazoljuk.

A belső hidrogén-híd bizonyítására általánosan elfogadott legfontosabb vizsgálati módszerek, ugymint a

- a./ Chaplin és Hunter-féle /5/ látszólagos mólisúlyok regisztrálása,
- b./ a fizikai állandók összevetése a nem kelátos izomerekével,
- c./ a fém-komplexek előállítása és vizsgálata,
- d./ az infravörös spektrum tanulmányozása,

közül a preparatív fém-komplexes, valamint az infravörös spektroszkópai módszereket választottuk.

II.2. Fém-komplexek előállítása és vizsgálata.

Azt tapasztaltuk, hogy a BFNA és szubsztituált származékainak butanolos oldata kobalt-II-, nikkell-II- és réz-II-acetát oldatával azonnal színmélyülést szenved és már mintegy félórán át tartó hevítés után, fokozódó mértékben sötét

kristályok válnak ki. A csaknem feketeszínű, határozott olvadáspontu kristályos fém-komplexek poláros oldószerekben nem oldódnak, és apoláros oldószerekben is rossz oldékony-sági sajátságokat mutatnak; így átkristályosításukhoz közel 400-szoros benzol szükséges. Lug hatására állandóak, sav hatására azonban - már az ecetsavéra is - lassan komponenseik-re esnek szét. E fém-vegyületeket fizikai és kémiai tulajdon-ságaik, valamint analízis adataik alapján /1.táblázat/ az $M^{II}/BFNA/2$ általános képlettel kifejezhető semleges, tetra-koordinációs komplexeknek kell tartanunk.

1.táblázat. Az előállított BFNA-fémkomplexek op. és analízis adatai /zárójelben az elméleti értékek/.

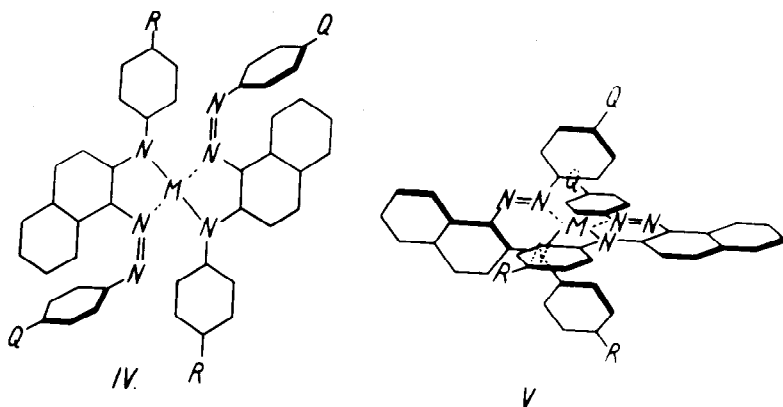
	Co/BFNA/2	Ni/BFNA/2	Cu/BFNA/2
Q=R= H	Op. 286° N /11,94/ 12,29 Co/ 8,39/ 8,30	Op. 304° N /11,98/ 11,85 Ni / 8,35/ 7,99	Op. 263° N /11,89/ 11,99 Cu / 8,95/ 8,72
Q=R=CH ₃	Op. 350° N /11,08/ 11,11 Co/ 7,76/ 7,18	Op. 350° N /11,05/ 11,08 Ni / 7,73/ 7,69	Op. 260° N /11,20/ 11,11 Cu / 8,47/ 8,40
Q=R=Cl	Op. 325° N / 9,90/ 9,64 Co/ 7,01/ 6,79	Op. 317° N /9,94/ 9,90 Ni / 6,98/ 7,16	Op. 274° N / 9,94/ 9,65 Cu / 7,50/ 7,63

Fém-komplexeink szerkezeti képlete azonban problemati-kus volt, mert elvileg a következő alternatívákkal kellett számolnunk; a szerkezet, vagy

1./ öttagu, elektroneloszlás szempontjából kevésbé kedvező fém-kelát, melyben azonban lehetséges a ligandok koplanáris elrendeződése /IV/, vagy

2./ hattagu, energetikailag kedvezőbb pszeudoaromás fém-ke-lát, melyben viszont az aril-csoportok sztérikus gátlása megakadályozza a koplanáris elrendeződést és kizárólag

/torzított, vagy szabályos/ tetraéderes szerkezetet enged meg /V /.



Mivel a kobalt és a nikkeltetrakoordinált komplexei koplanáris négyzetes, valamint tetraéderes szerkezettel egyaránt gyakoriak, viszont a réz-komplexek csaknem kizárólag koplanáris négyzetes konfigurációban fordulnak elő, célszerűnek látszott fém-komplexeink sav-hatására bekövetkező bomlási folyamatának a vizsgálatán keresztül megközelíteni a szerkezeti kérdést.

A hidrogén-kelát, valamint a fém-kelátok abszorpciós spektrumainak összehasonlítása az u.v. és a látható tartományban azt mutatta, hogy

a./ a fém-kelátok abszorpciós görbéje az egész tartományban a hidrogén-kelát görbéje fölött húzódik, oly módon, hogy az 570 m μ hullámhossznál a fém-kelátoknak még jelentős abszorpciójuk van, míg a hidrogén-kelát e hullámhosszon már nem abszorbeál,

b./ a fém-kelátok abszorpciós görbéje benzolos oldatban jég-ecet hatására 24 órán belül a hidrogén-kelát görbéjébe megy át.

E megfigyelések alapján a fém-komplexek sav hatására bekövetkező bomlási reakciójának vizsgálatára a fotometrius módszer látszott alkalmasnak: A komplexek benzolos oldatában, az 570 m μ -os hullámhosszon mértük az ecetsav hatására bekö-

vetkező oxtinkció változást. Megállapítottuk a kinetikus másodrendet és a kísérletileg észlelt felezési időkből számítottuk a sebességi állandókat. A kobalt, nikkel és réz-BFNA-komplexei bomlásának a sebességi állandóit a 2.táblázat foglalja össze.

Hogy a fém-komplexek bomlási reakciójában a ligandok elektroneltolódásaiból eredő effektusokat figyelembe vehessük, meghatároztuk az elektrontoló metil-csoportokkal helyettesített BFNA /Q=R=CH₃/ fém-komplexeinek, valamint az elektronszívó klór atomokkal helyettesített származékok /Q=R=Cl/ fém-komplexeinek bomlási sebességi állandóit is.

2.táblázat. M/BFNA/₂ fém-kelátok bomlásának sebességi állandói, mol⁻¹.l.min⁻¹ egységekben, 18°C-on.

	Co/BFNA/ ₂	Ni/BFNA/ ₂	Cu/BFNA/ ₂
Q=R= H	0,44	0,66	278
Q=R=CH ₃	0,66	0,77	696
Q=R=Cl	0,39	0,46	147

A reakciókinetikai adatok összehasonlításából az alábbi következtetés vonható a bomlási reakció természetére és a fém-komplexek szerkezetére nézve.

A bomlási reakció sebessége mindhárom fémnél a szubsztituensek függvényeként a CH₃ > H > Cl sorrendet követi /a 2.táblázat egyes oszlopai/, ami jelzi, hogy a sebességi állandó mind-egyik fém-komplexnél monoton növekszik a fémhez kapcsolódó nitrogén-atomok elektronsűrűségének növelésekor. A sebességi állandók értékei azonban nem függetlenek a fém-komponens minőségétől sem. Míg a nikkel és kobalt állandói közel esnek egymáshoz, három nagyságrenddel nagyobbak a réz konstansai a másik két fémhez viszonyítva /2.táblázat egyes sorai/. Ennek alapján a sebességhatározó elemi processzus olyan protonálódással kapcsolatos "cserélődési folyamat"-nak minősíthető, melyben a fém-nitrogén kötés erőssége is kifejezésre jut. Feltűnő azonban, hogy a fémek függvényeként a sebességi sorrend

a $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ irányban csökken, míg az általánosan elfogadott Irving-Williams /6/-féle stabilitási sorrend alapján ennek éppen az ellenkezője volna várható.

Figyelembevéve azonban, hogy az Irving-Williams-féle megállapítás sztérikusan nem gátolt komplexekre vonatkozik, éppen az említett sorrendi eltérésekből arra lehet következtetni, hogy fém-komplexeink hattagu kelátok, de kényszerített tetraéderes szerkezetűek /V./. Alátámasztja e nézetet a sztérikusan nem gátolt α -benzol-azo- β -naftol már régebben leírt /7/ nikkel-II- és réz-II-komplexeinek vizsgálata. Az előbbiekhöz hasonló kísérleti körülmények között a jégacet hatására bekövetkező bomlás sebességi állandóit a 3.táblázat tartalmazza.

3.táblázat. Az α -benzol-azo- β -naftol komplexeinek bomlási sebességi állandói, $\text{mól}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ egységekben, 18°C -on.

	Ni/II/	Cu/II/
M/BAN/2	70	<0,3

Ez esetben nem lévén térbeli akadálya a hattagu, de stabilisabb koplánáris elrendeződésnek, az Irving-Williams sorrenddel összhangban, a nikkel-vegyület jól mérhető bomlása mellett a réz-vegyület már csak lassan változik, gyakorlatilag csaknem állandó jégaccettel szemben.

A BFNA fém-vegyületeinek komplex-kémiai vonatkozásait a ligand-field /8/-elmélet alkalmazásával sikerült tárgyalni /9/. De e részletek mellőzésével is arra lehet következtetni, hogy a magas olvadáspontu kristályos fém-komplexek könnyű képződése, valamint e fém-vegyületek tetraéderes szerkezete, a kiindulásul szolgáló modell-vegyületek feltételezett hidrogén-kelát jellegét támasztja alá. További felvilágosítást nyújt a hidrogén-kelát-fém-sztereokémia forrásspektrális kópiái felvételei.

II.3. A modell-vegyületek infravörös spektrumai.

Az újabb spektroszkópiai vizsgálatok alapján megdőlt az a korábbi nézet /10/, hogy a molekulán belüli N-H..N hid kimutatása az infravörös spektrumból nem lehetséges. Mint Sheppard /11/ elméleti megfontolásaiból kitűnik, az X-H..Y típusu hidrogén-hidaknál általában az X-H vegyértékrezgés helye a spektrumban kiszélesedik és a kisebb hullámszámok felé tolódik el, az X-H kötés és a három centrumos X-H..Y kapcsolat vegyértékrezgéseinek anharmonikus kapcsolódása folytán. Ugyanekkor az X-H kötés síkban deformációs rezgése nem változik, vagy élességét megtartva legfeljebb valamelyest a nagyobb hullámszámok irányában tolódik el. Az N-H..N hidak esetében az eltolódások intervallumai és a sávok helyei a következők:

	H-hid nélkül:	H-hidban:
N-H vegyérték- rezgés	3500-3400 cm^{-1} /éles/	3400-2700 cm^{-1} /diffuz/
N-H deformációs rezgés	1585-1540 cm^{-1} /éles/	1585-1540 cm^{-1} /éles/

Az infravörös spektrumból ennekfolytán a szerkezet lehetőségeire nézve és egyben a kísérleti adatok feldolgozása alapján, az alábbi tipikus esetek különböztethetők meg:

a./ Szabad amin, mint nem asszociált rendszer esetében az N-H vegyértékrezgés éles és helye 3500-3400 cm^{-1} .

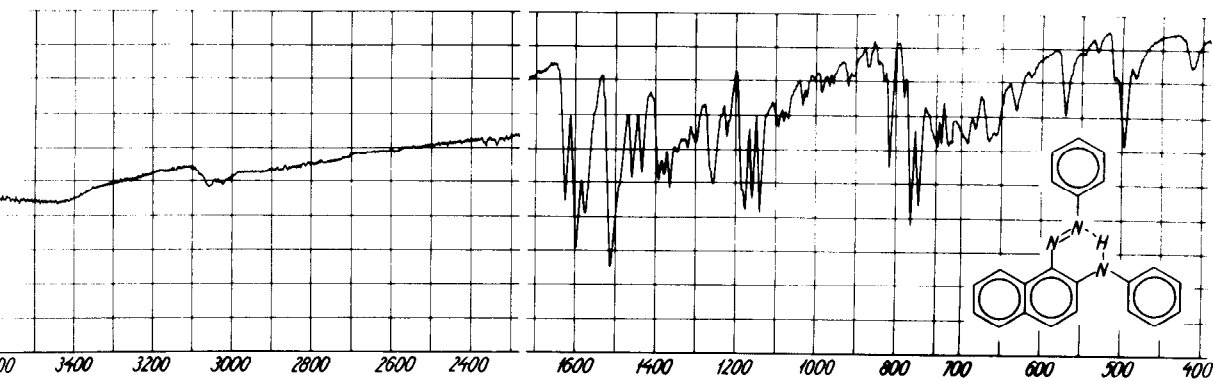
b./ Intermolekuláris asszociáció fellépésekor az N-H sáv kiszélesedés a 3400-3100 cm^{-1} intervallumban jelentkezik.

c./ Intramolekuláris kapcsolatnál a 3250-2700 cm^{-1} intervallumban a keláció erősségétől függően nagy kiterjedésű, öböl-szerű diffuz sáv lép fel. A sávkontur vagy sima, vagy adott esetben közel ekvidisztans kis helyi maximumok mutatkoznak.

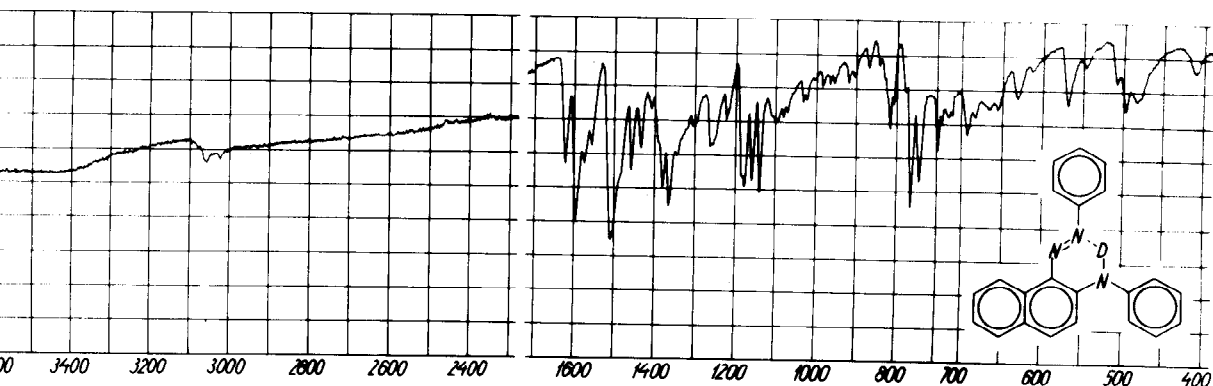
d./ Igen erős keláció esetében felléphet az a jelenség, hogy az N-H vegyértékrezgés kiszélesedése is eltűnik; így sem éles, sem öböl-szerű sáv nem figyelhető meg, jóllehet ugyan-

akkor az éles N-H deformációs rezgés a spektrumban kimutatható.

A BFNA modell-vegyületek infravörös spektrumait káliumbromid présasztillákban Unicam SP 200 és Zeiss UR 10 spektrofotométerekkel regisztráltuk.



1. ábra



2. ábra

A szubsztituátlan alapvegyület spektrumában /1. ábra/ az N-H vegyértéksáv hiányzik és ennek folytán a fenti d./ típusu erős kelát-rendszerek közé sorolandó. Ehhez a besoroláshoz szükséges azonban az N-H deformációs rezgés egyértelmű kimutatása. E célból elkészítettük a deutérium-hidat tartalmazó BFNA vegyületet és ennek /2. ábra/, valamint a hidrogén-hidat tartalmazó vegyületnek a spektrumbeli összevetéséből sikerült az N-H deformációs sávot az 1576 cm^{-1} hullám-számhoz rendelnünk. Ennek alapján a BFNA erős N-H...N kelát szerkezetét bizonyítottan vehetjük.

Érdekes, hogy a BFNA szubsztituált származékai - az N-H..N kelát szerkezet szempontjából, - az alapvegyületéhez teljesen hasonló infravörös spektrumot adnak, függetlenül attól, hogy a szubsztituens elektron-toló, vagy -szívó természetű és függetlenül attól, hogy a hidrogén-híd melyik pillérjéhez kapcsolódik a helyettesítő. Így pl. a deformációs N-H rezgés sávjai Q = CH₃ R = H esetében 1582 cm⁻¹, Q = H R = CH₃-nál 1572 cm⁻¹, Q = R = CH₃-nál 1570 cm⁻¹, Q = NO₂ R = H-nál 1582 cm⁻¹. A sáveltolódás tehát nem haladja meg ± 6 cm⁻¹ értéket és a szubsztituens hatás nem vezethet a kelát gyűrű akárcsak részleges felnyílásához sem, mert ez esetben már az N-H vegyértékrezgésnek is a spektrumban jelentkeznie kellene.

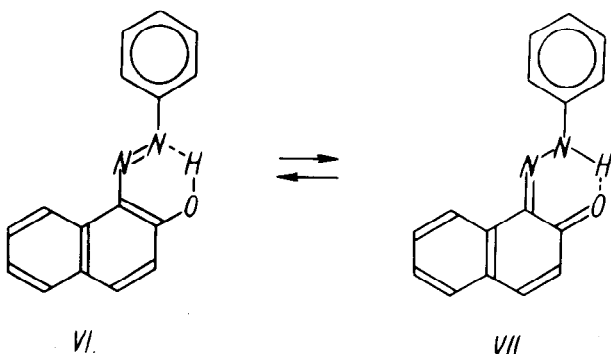
II.4. A finomszerkezeti probléma.

A BFNA modell-vegyületek fém-komplexeinek könnyű előállíthatósága és tulajdonságai, valamint az infravörös spektrumok elemzése arra utaltak, hogy a pszeudoaromás N-H..N kelát-szerkezetű modell-vegyületek igen erős hidrogén-kötést tartalmaznak. E hidrogén-kötés finomszerkezeti sajátosságainak felmérése és vizsgálata előtt nem érdektelen áttekintenünk a legtöbbet tanulmányozott O-H..O hidrogén-híd szerkezeti értelmezéseit.

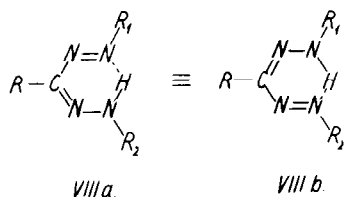
A korábban /12/ rezonáns hibridként felfogott O-H..O hidról újabbán kiderült, hogy általában nem tekinthető a hátszerkezetek hibridjének, hanem mint Lennard-Jones és Pople /13/ elméleti vizsgálataikban rámutattak, túlnyomóan elektrosztatikus jellegű dipol-dipol kölcsönhatásra visszavezethető erők okozzák. A szerkezet értelmezésének a megváltoztatására azért került sor, mert mint Morrison és Robertson /14/ Röntgen-diffrakciós módszerrel elsőként kimutatták, az egyébként szimmetrikus felépítésű karbonsav-dimerek hidrogén-hidjaiban a hidrogén-atomok nem szimmetrikusan helyezkednek

el, hanem az egyik pillért alkotó oxigénatomhoz közelebb állnak. A monografikus irodalom azt a felfogást, hogy a hidrogén-hid dipol kölcsönhatások eredménye, kiterjeszti valamennyi X-H..Y hidrogén-hidra, jóllehet a hidrogén-hid pillérjéhez tartozó további molekula-részletek speciális szerkezeti adottságai folytán ennek az általánosításnak a létjogosultsága kétségesse válik. Így pl. ugyancsak objektív kísérleti bizonyítékok szólnak amellett, hogy az F-H..F anionban /15/, a diacetamid-monohidroklorid kationjában /16/, valamint a maleinsav anionban /17/ a hidat képező hidrogénatom szimmetrikus elhelyezkedésű és ezért - legalábbis ezekben a rendszerekben - nem dipol-dipol kölcsönhatás, hanem kvantummechanikai erők működnek közre.

A molekulán belüli O-H..O hidat tartalmazó hattagu és egyben konjugált kötés-típussal rendelkező kétélrendszerre vonatkozólag Sidgwick /12/ már 1934-ben annak a véleménynek adott kifejezést, hogy ezek az /általunk "pseuđoaromás"-nak nevezett típusba tartozó/ kétélrendszer két határszerkezet rezonáns hibridjeinek tekinthetők. Ujabbán viszont Burawoy /18/ az N-H..O típusú kétél-vegyületekről, az α -benzol-azo- β -naftolról és származékairól kísérleti úton igazolta, hogy az azo /VI/ és hidrazon- /VII./ határszerkezetek között valódi kémiai/tautomer/ egyensúly áll fenn és az O-H..N hidrogén-hid nem rezonancia eredménye, hanem "elektrosztatikus" jellegű.

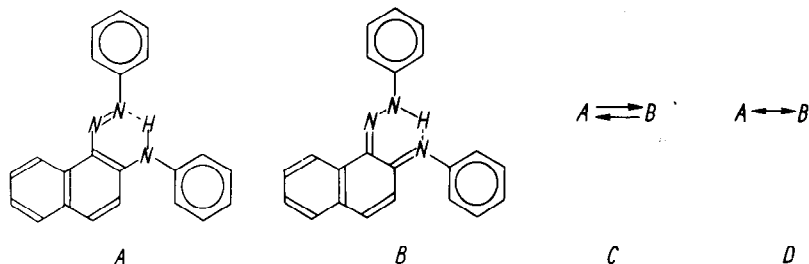


A Burawoy által tanulmányozott - ugyancsak a pszeudoaromás rendszerek közé sorolható - O-H..N kelát természetére vonatkozó eredményeket ismét általánosítják /19/ és kiterjesztik az O-H..O és az N-H..N kelátok szerkezetére is. Ez annál meglepőbb, mert ez utóbbi kelátok egyik típusára, a formazánokra már 1941-ben kísérletileg igazolták /20/, hogy a különböző R_1 és R_2 szubsztituensekkel különböző kémiai uton szintetizált vegyületek minden fizikai és kémiai sajátóságukban azonosak /VIII.a., VIII.b./.



Ugyancsak azonosak a különböző uton előállított optikailag aktív cukor-formazánok is /21/. Ilyen előzmények után kézenfekvőnek kínálkozott a Burawoy-féle vizsgálati módszerrel tanulmányozni a Burawoy-féle N-H..O hidat tartalmazó modellhez egyébként igen hasonló, de N-H..N hidat tartalmazó BFNA vegyület-típus viselkedését.

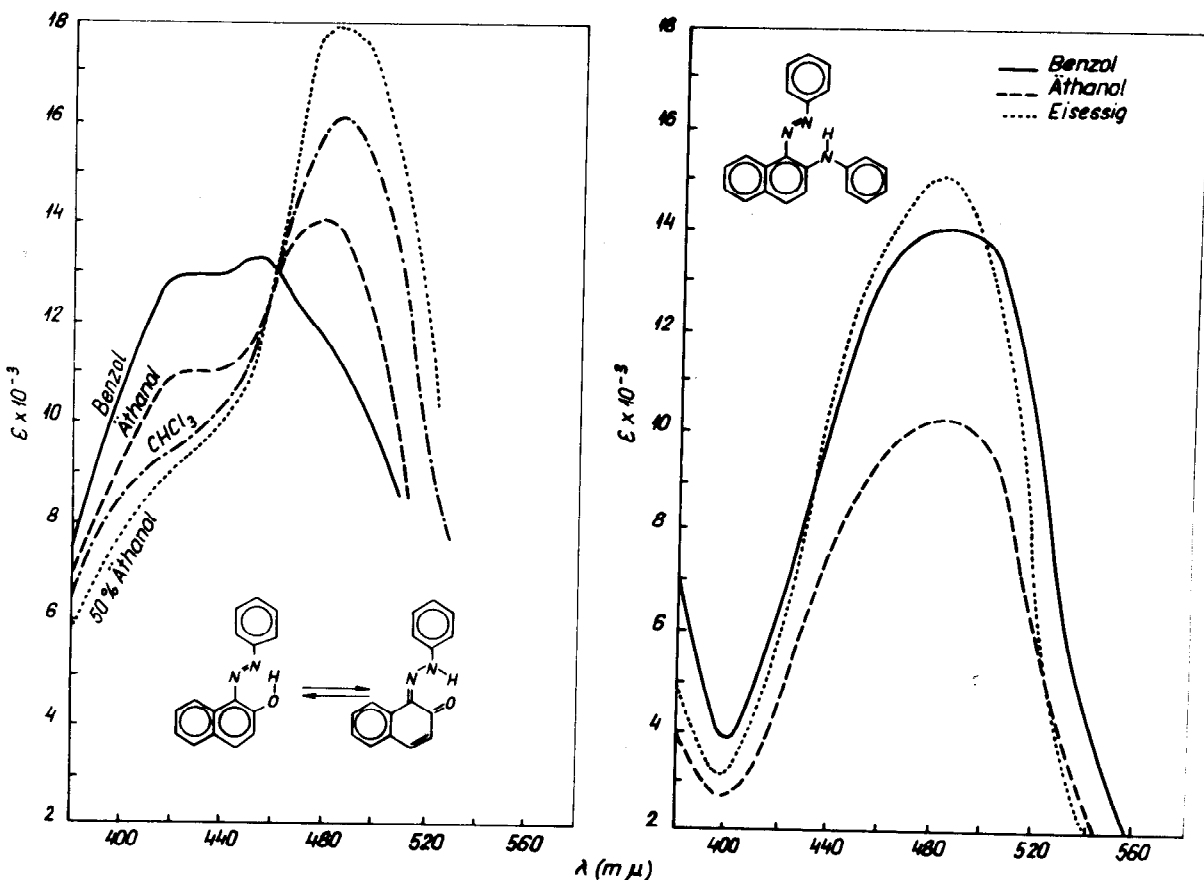
Elvileg a BFNA szerkezetére nézve a következő strukturális lehetőségeket kell mérlegelnünk:



- A./ Azo-szerkezet, elektrosztatikus hidrogén-hiddal,
- B./ Fenilhidrazon-szerkezet, elektrosztatikus hidrogén-hiddal.
- C./ Azo- és fenilhidrazon-szerkezet tautomer egyensulya.
- D./ Azo- és fenilhidrazon határszerkezetek mezomeriája /hibrid-szerkezet/.

Az u.v. abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatokkal először azt kívántuk eldönteni, hogy modell-vegyületünk egységes anyagként viselkedik-e, vagy a határszerkezetek tautomer egyensúlyát képezi.

Burawoy az O-H...N keláció tautomer egyensúlyára vonatkozó következtetéseit a különböző polaritású oldószerekben mért u.v. abszorpciós spektrumok jellemző helyi intenzitáskülönb- ségeire alapozta. Ugy találta, hogy a fenilhidrazon szerkezet- re /VII./ jellemző 490 m μ -os és az azo-szerkezethez /VI./ tar- tozó 420 m μ -os abszorpciós sulypontok intenzitás-értékei erő- sen az oldószer függvényei és az intenzitás görbék a tautomer egyensulyra jellemző "izosbesztikus pontban" metszik egymást.



3. ábra

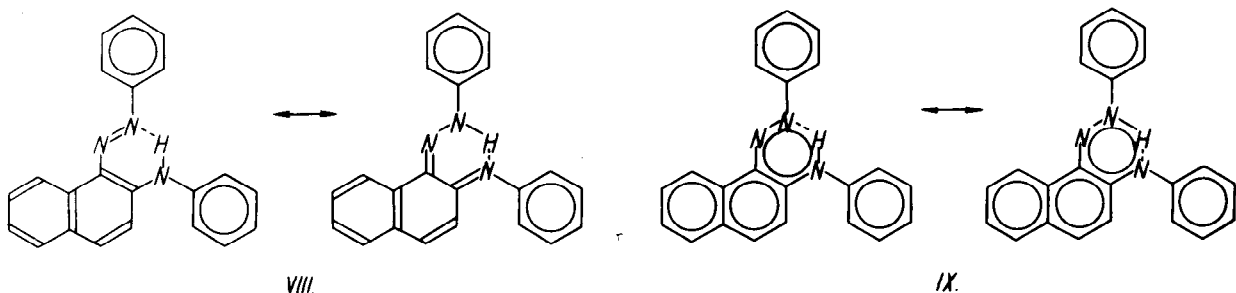
A BFNA vegyületcsoport u.v. spektrumait a Burawoy-féle kísérleti körülmények között Beckmann DU spektrofotométerrel vizsgáltuk. Az említett jelenségnek azonban nyoma sem mutatkozott a pszeudoaromás N-H..N kelát-rendszereknél, hanem a kérdéses intervallumban csaknem teljesen azonos lefutású abszorpciós görbékkel tapasztaltunk, akár benzolt, alkoholt, vagy jégecetet alkalmaztunk mint szélsőségesen különböző polaritású oldószereket. Az eredeti Burawoy közleményből átvett és az általunk talált abszorpciós görbékkel egymás mellett mutatja be a 3. ábra. A BFNA u.v. szinképében izoszbesztikus pont nem lép fel és a Burawoy-nál tapasztalt két helyi maximum helyett az adott intervallumban csak egyetlen széles maximum jelentkezik a 460-490 m μ -os hullámhossz közben.

Ugyancsak hasonló jelenség volt észlelhető a szubsztituált vegyületek esetében is. Míg Burawoy-nál az elektronszívó helyettesítők a fenilhidrazon-, az elektrontoló szubsztituensek az azo-szerkezet irányába tolták el a tautomer egyensúlyt, azaz a spektrumnak hol az egyik, hol a másik helyi maximuma mutatkozott nagyobbak, a helyettesített BFNA spektrumait viszont hasonlóknak találtuk az alapvegyület spektrumával /22/. Feltűnő volt továbbá, hogy azonos szubsztituens esetében a BFNA abszorpciós görbéi csaknem teljesen egybevágóak függetlenül attól, hogy a hid melyik oldalához tartozik a Q, vagy az R szubsztituens.

Az abszorpciós spektrumoknak az összehasonlításából arra a megállapításra jutunk, hogy a BFNA típusú rendszer oldószertől függő tautomer egyensúlyt nem képez, azaz egységes vegyület. Tekintetbevéve továbbá, hogy az infravörös spektrum igen erős kelációs rögzítettséget mutat, valamint a hid különböző pilléreire elhelyezett azonos szubsztituensekkel szemben, mind az infravörös, mind az u.v. spektrum érzéketlen, mint legvalószínűbb szerkezeti variánsra, a rezonáns hibrid szerkezetre kell következtetnünk /VIII./.

II.5. A kvantumkémiai közelítések eredményei.

A BFNA modell-vegyület /N-H..N/ hibrid-kelát-rendszerére következtetve, még további finomszerkezeti lehetőségek merülnek fel. Elképzelhető ugyanis, hogy a pszeudoaromás N-H..N kelát-rendszerben a hidrogén-hid σ -rezonanciáján /VIII./ tulmenően, a formális két kettős-kötés két π -elektronpárjának és az ugyancsak π -pályára kényszerült kötetlen elektronpárnak a résztvételével, a kialakult 6 π -elektronos delokalizált rendszer nem egyszerű lineárisan delokalizált π -felhőt képez, hanem a hidrogén-hidon áthaladva összefüggő gyűrűt alkot /IX./, hasonlóan a benzol-származékokat stabilizáló π -elektron szextetthez.



Intermolekuláris N-H..N hid esetében a π -elektronfelhő áthaladását a hidrogén-hid felett Evans és Gergely /23/ 1949-ben vetették fel a fehérjék peptid-láncai közötti összefüggések elméleti értelmezése alkalmából. Intramolekuláris N-H..N hidak esetében ilyen megfontolást ezideig még nem végeztek, jóllehet a pszeudoaromás kelát-rendszereknél bizonyos mértékig még indokoltabbnak látszik ez a feltételezés, mint az intermolekuláris hidaknál /24/.

Annak eldöntésére, hogy a pszeudoaromás N-H..N kelát rendszerek π -elektronjainak gyűrűzáródása elméletileg elfogadható-e és ha igen, akkor ez milyen mértékű stabilizálódással jár együtt, kvantumkémiai számításokhoz folyamodtunk /25/.

A Hückel-féle közelítés segítségével kiszámítottuk a BFNA kelát-rendszer LCAO MO energiáit, feltételezve, hogy a π -elektronfelhő

- a./ nem záródik ciklussá,
- b./ gyűrűvé záródik, de nem halad át a hidrogénatom felett, ill.
- c./ gyűrűvé záródik, és áthalad a hidrogén-híd felett.

A számítás eredményei azt mutatták, hogy az a./ esethez, azaz a nyíltláncu π -felhőhöz képest a b./ és c./ eset gyűrűvé záródott π -elektronrendszere 0,06 β ill 0,08 β energiával stabilabb. Ez utóbbi viszonylag nem túl nagy energia-különbség /kb. 1,5 kcal/mól/ arra utal, hogy a pszeudoaromás kelát-rendszer π -elektronfelhőjének gyűrűbezáródása elvileg lehetséges, de lényegesen nem járul hozzá a kelát-rendszer stabilitásához. A kelát-rendszer stabilitásáért ennél fogva elsősorban a hidrazon és azo-határszerkezetek közötti hibridizáció a felelős és ehhez csak másodsorban járulhat hozzá a π -elektronfelhő gyűrűvé-záródásának kismértékű stabilizáló hatása.

Mindezek alapján, mikor áttérünk az N-H..N kelát-rendszerek ciklodehidrogénezési reakciójának mechanizmus-vizsgálatára, a BFNA modell-vegyületek szerkezetéről bizonyított-nak vesszük az erős N-H..N kelációt és mint legvalószínűbbet, - eltérően az O-H..N kelációtól - a rezonáns hibrid-szerkezetet tételezzük fel, azzal a megszorítással, hogy a π -elektronfelhő összezáródása ebben jelentős szerepet már nem játszik.

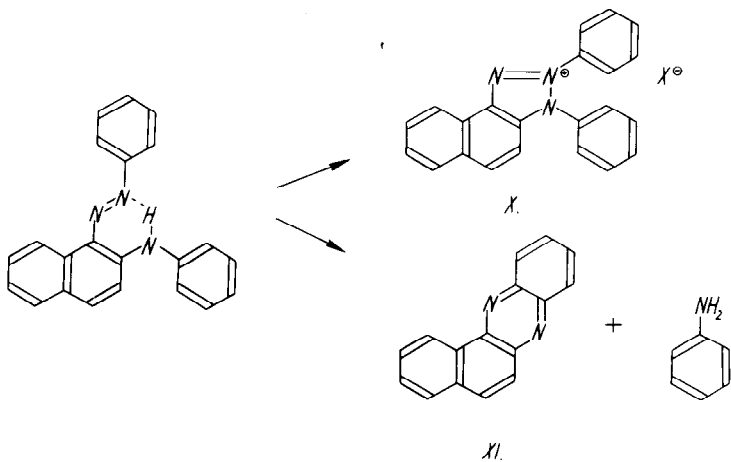
III. A ciklodehidrogénezés mechanizmus-vizsgálata.

III.1. A ciklodehidrogénezési reakció.

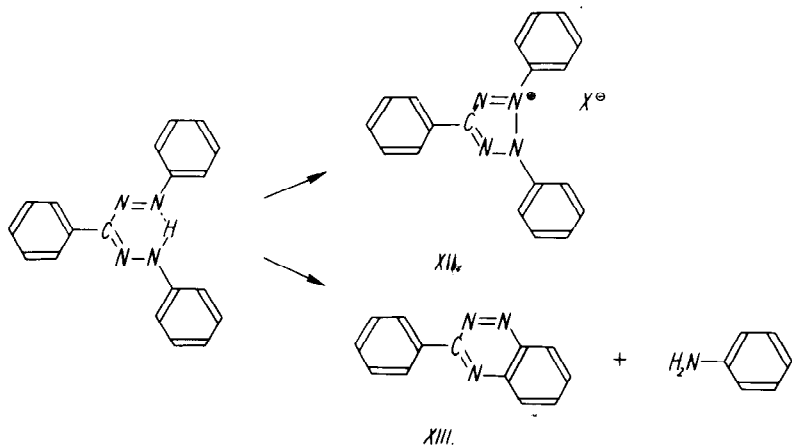
Nem ismeretes az irodalomban olyan céltudatos törekvés, mely arra irányulna, hogy a kelát-rendszer hidrogén-hídjának eltávolításával a pillératomok között kovalens kapcsolat ke-

letkezzenek. Az eddig ismert két vegyület-típus /a BFNA és formazánok/ gyűrűzáródási reakcióit - melyek megfelelnek mai szemléletünk szerint az N-H..N kelátok ciklodehidrogénezésének - , mint multszázadi tapasztalati tényeket kell regisztrálnunk.

A BFNA típus szubsztituátlan alapvegyületének első előállítói Zincke és Lawson /3/ 1887-ben, vegyületük kémiai sajátságaival kapcsolatban a következőket állapítják meg: A vörös színű α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin két nevezetes sajátságban tér el az egyszerű α -benzol-azo- β -naftilamintól; először is oxidálószer és sav hatására szintelen nafto-triazolium-só /X./ képződik, míg a másik tulajdonság, mely ugyan csak hiányzik a fenil-csoportot nem tartalmazó aminnél, abból áll, hogy jégecetes sósav hatására anilin leszakadás közben a halványsárga nafto-fenazin /XI./ keletkezik:



A formazán típusu vegyületek egymástól független felfedezői 1892-ben Bamberger /26/ és Pechmann /27/. Pechmann /28/ mutatta ki az oxidálószer és sav hatására bekövetkező tetrazolium-só /XII./ képződését, míg Bamberger /29/ a jégecetes kénsav hatásának eredményeként a benzo-triazin /XIII./ keletkezését:

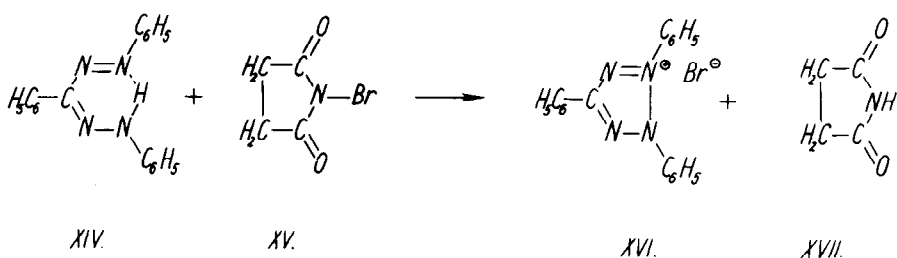


A tetrazolium-sók többirányú gyakorlati felhasználása és különösen biológiai alkalmazhatósága indokolja, hogy egészen a legujabb időkig oly nagyszámu, különböző formazán-származékot állítottak elő. Ide kell sorolnunk a magyar kutatók /30, 31, 21/ által szintetizált és többféle preparatív ill. szerkezeti vizsgálati célra alkalmazott cukorformazánokat is. Meglepő viszont, hogy a tetrazolium-képződés mechanizmusa teljesen tisztázatlan maradt és nem keresték az összefüggést a triazolium- és a tetrazolium-sók képződése között. A tetrazolium-sók kémiájának Nineham-tól /32/ származó, egyébként kitűnő összefoglalása meg sem említi a BFNA- és a formazán-típus ill. a triazolium- és tetrazolium-sók képződésének meglehetősen kézenfekvő analógiáját, és nem foglalkozik a sóképződési reakció még valószínű értelmezésével sem.

A mechanizmus vizsgálatok hiánya a triazolium- és tetrazolium-sók képződése terén feltehetően arra vezethető vissza, hogy az alkalmazott oxidálószer, mint a krómsav, az izo-amilnitrit és a még legjobban bevált ólom-tetraacetát és sav, mint reagensek, egyben mellékreakciókat is kiváltanak. Ebben a vonatkozásban lényeges változást jelentett Kuhn és Münzing /33/ közleménye, melyben a triazo-

lium- és tetrazolium-sók előállítására az N-bróm-szukcinimidet, ill. N-bróm-ftálimidet javasolták.

Az N-bróm-szukcinimid /XV./ segítségével már szobahőmérsékleten, ecetészteres oldatban trifenil-formazánból /XIV./ 70%-os termeléssel nyerték a C,N,N'-trifenil-tetrazolium-bromidot /XVI./ és BFNA-ból 42%-al az 1,2-difenil-nafto-triazolium-bromidot, miközben a reagens szukcinimiddé /XVII./ alakult át:



Ennek az enyhe körülmények között ható reagensnek az alkalmazásával sikerült megoldanunk /34/ a cukorformazánok átalakítását cukor-tetrazolium-sókká, míg a korábban alkalmazott izo-amilnitrit és ólom-tetraacetát reagensnek mindig a cukor-rész szétbomlásához vezettek.

Az N-bróm-szukcinimides gyűrűzárási reakció adta az első támpontot arra nézve, hogy milyen irányban kutassunk még-hatékonyabb reagensnek után és milyen módszerekkel kísérreljük meg feltárni az N-H..N kelátok ciklodehidrogénezésének a mechanizmusát.

III.2. A tribrom-fenol-bróm, mint új ciklodehidrogénező reagens.

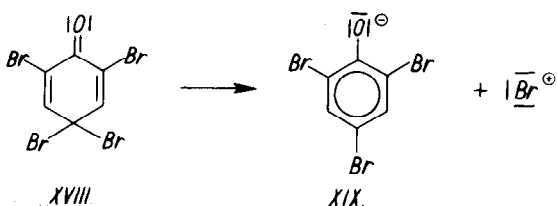
A Kuhn és Münzing-féle N-bróm-szukcinimides ciklodehidrogénezési reakció mechanizmusával kapcsolatban az első problémát annak eldöntése képezte, hogy ionos vagy gyökös folyamattal állunk-e szemben.

Ismeretes ugyanis, hogy az allil-pozícióban történő halogénezés - amint arra Ziegler /35/ és munkatársai részletes vizsgálataikban rámutattak - N-bróm-szukcinimiddel hajtható végre a legkedvezőbbben. A telítetlen kötéshez abnormis helyzetben bekövetkező szubsztitúció tényéből arra lehetett következtetni, hogy a halogénezés ilyen módja az alacsony hőmérsékleten gyakoribb ionos mechanizmustól eltérően megy végbe. Alátámasztja ezt a nézetet Schmid és Karrer /36/ tapasztalata, mely szerint - az általuk vizsgált karbonil-vegyületek - N-bróm-szukcinimiddel végzett α -brómozását a peroxidok katalizálják. Dewar /37/ ismert elméleti könyvében, az idézett szerzőkre, valamint elméleti megfontolásokra hivatkozva, szabad-gyökös folyamattal tünteti fel az N-bróm-szukcinimiddel végzett allil-helyzetű halogénezést.

Nem kétséges azonban, hogy megfelelő körülmények között e reagens ionos reakciókra is képes. Így Buu-Hoi /38/ aromás vegyületeket halogénezett N-bróm-szukcinimiddel, míg Braude és Waight /39/ arra hívták fel a figyelmet, hogy kloroformban és tetraetil-ammonium-bromid katalizátor jelenlétében a ciklohexén N-bróm-szukcinimiddel nem allil-helyzetben brómozott termékhez, hanem 74%-ban dibrom-ciklohexánhoz vezet.

Ilyen előzmények mellett és egyben a probléma megközelítése céljából érdekesnek mutatkozott olyan új reagensnek a keresése, mely nem vetekszik ugyan az N-bróm-szukcinimid gyökös folyamataiban mutatkozó reakciókészségével, de fölmúlja azt az ionos mechanizmusok esetében. Ebből a szempontból kedvező vegyületnek kínálkozott a fenol indirekt brómozásával /40/ könnyen és gyorsan előállítható tribrom-fenol-brom. Jasznyikov és Silov /41/ jelzett atomos, valamint Almin és Lindberg /42/ infravörös spektroszkópiái vizsgálatai alapján a tribrom-fenol-brom /XVIII./ fél évszázada vitatott szerkezete végülis egyértelműen kinoidálisnak bizonyult. Ez a vegyület szerkezete alapján tehát alkalmasnak látszott az

elektrofil brómkation támadását igénylő reakciók lefolytatására, mert a brómkation átadása után az eredeti kincidális /XVIII./ szerkezet ezáltal a tribróm-fenolát stabilisabb benzoidális /XIX./ szerkezetébe képes átmenni:



A tisztán spekulatív alapon tett feltételezésünket Schmidt /43/ egy régebbi közleménye kísérletileg is valószínűsíti: Ciklohexént tribróm-fenol-brómmal metanolos közegben reagáltatva 2-bróm-ciklohexanol-metiléter keletkezett, valamennyi alkalmazott bromozószer közül, ez esetben, a legnagyobb /87%-os/ termeléssel. Nem meglepő viszont, hogy ugyanez a kísérlet apoláros közegben - ahogyan Wittig és Vidal /44/ végrehajtották - csak kis /24%-os/ termeléssel szolgáltatott allil-pozícióban halogénezett vegyületet. Feltevésünk szerint ugyanis az allil-pozícióba irányuló halogénezést tribróm-fenol-brómmal kevésbé kedvezően lehet végrehajtani, mint N-bróm-szukcinimiddel; az elektrofil halogénezésnél és a ciklizáló dehidrogénezésnél - amennyiben ez is elektrofil uton megy végbe - a tribróm-fenol-brómnak kell előnyösebb sajátságokat mutatnia. Ennek igazolása céljából tribróm-fenol-brómmal egyrészt halogénezést végeztünk ciklohexéneken és aromás rendszereken, másrészt ciklodehidrogénezést hajtottunk végre a kelát-modell-vegyületeken.

A ciklohexén bromozását tribróm-fenol-brómmal Zieglernek /35/ az N-bróm-szukcinimidre megadott előírata szerint,

azzal azonos méretben végeztük. Ugy találtuk, hogy a reakció-időt a tribróm-fenol-bróm esetében az eredetileg megadott 20 percről 2,5 órára kellett növelnünk, míg a megsavanyított káliumjodidos keményítő-s papír aktív brómtartalmat már nem jelzett. A kísérleti adatok összehasonlítása mutatja, hogy a tribróm-fenol-brómmal végzett reakció jelentősen lassabban és kisebb százalékban vezet 1-bróm-ciklohexén-2-höz, mint az N-bróm-szukcinimid esetében /4.táblázat/.

4.táblázat. Ciklohexén brómozása a ciklohexén forrponjtján, 83°C-on.

Reagens	Reakcióidő	Termelés
N-bróm-szukcinimid	20 perc	87% 1-bróm-ciklohexén-2
Tribróm-fenol-bróm	2,5 óra	42% 1-bróm-ciklohexén-2

Az aromás mag halogénezését acetanilid és antracén-modell-vegyületeken végeztük. Mindkét reagenssel jó termelési hányadban keletkezett a p-bróm-acetanilid, ill. a 9-bróm-antracén, de a szükséges reakció-időtartamokban már jelentős különbségek mutatkoztak /5.táblázat/.

5.táblázat. Acetanilid és antracén brómozása széntetrakloridban, forrponjon, 77°C-on.

Reagens	Reakcióidő	
	Acetanilid	Antracén
N-bróm-szukcinimid	160 perc	70 perc
Tribróm-fenol-bróm	35 perc	15 perc

Az adatok azt mutatják, hogy az aromás mag elektrofil brómozását már a tribróm-fenol-bróm végzi gyorsabban, nem az N-bróm-szukcinimid.

A ciklizáló dehidrogénezés reakcióinak összehasonlítása-

sa céljából a BFNA-t, valamint a trifenil-formazánt választottuk modellanyagul. Mivel ezek az élénk vörös színű vegyületek a halványsárga triazolium- ill. tetrazolium-bromidokba mennek át a reakció folyamán, az eredeti szín eltűnése közvetlenül is jól megfigyelhető és alkalmas a viszonylagos reakciósebességek összehasonlítására /6.táblázat/.

6.táblázat. Triazolium-bromid képződése α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilaminból ecetészteres oldatban, 20°C-on.

Reagens	Mólarány	Elszintelenedés ideje
N-bróm-szukcinimid	2,5	2,5 óra
Tribrom-fenol-bróm	2,5	1,2 perc

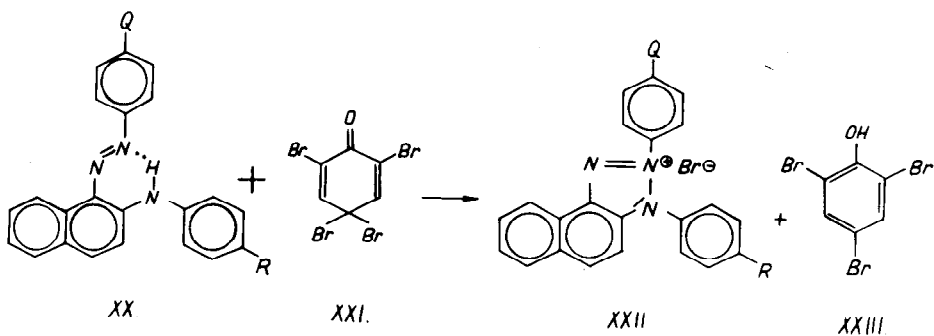
Mint a 6.táblázat adataiból kitűnik, a tribrom-fenol-bróm a BFNA átalakítását triazolium-bromiddá több, mint két nagyságrenddel gyorsabban végzi, mint az N-bróm-szukcinimid. Ehhez hasonlóan a trifenil-formazán ciklodehidrogenezése is több mint egy nagyságrenddel nagyobb sebességgel megy végbe tribrom-fenol-brómmal, mint N-bróm-szukcinimiddel.

7.táblázat. Tetrazolium-bromid képződése trifenil-formazánból, ecetészteres oldatban, 20°C-on.

Reagens	Mólarány	Elszintelenedés ideje
N-klór-szukcinimid	1,2	24 óra
N-bróm-szukcinimid	1,2	60 perc
N-bróm-szukcinimid	12,0	2 perc
Tribrom-fenol-bróm	1,2	2 perc

Az 1:1,2 szubsztrátum: reagens mólarányt 10-szeresére kellett növelni az N-bróm-szukcinimid esetében, hogy a reakció kb. a tribrom-fenol-brómnak megfelelő sebességgel menjen végbe, egyébként azonos kísérleti körülmények között.

Preparatív méretekben az új reagens ugyancsak a vára-
kozásnak megfelelő kedvező sajátságokat mutatott. Ecetész-
teren kívül számos más oldószerben, így kloroformban, szén-
tetrakloridban, benzolban, nitrometánban is végre lehetett
hajtani tribrom-fenol-brómmal a ciklodehidrogénezést. Benzo-
los oldatban, szobahőfokon már 1:1,2 szubsztrátum: reagens
mólaránynál kvantitatív termeléssel sikerült a trifenil-
formazánt tetrazolium-bromiddá alakítani, míg a BFNA-ból és
szubsztituált származékaiból - az alábbi bruttó reakció-
egyenletnek /XX., XXIII./ megfelelően - átlagosan 80-90%-os
termeléssel lehetett a triazolium-bromidokat nyerni /8.táb-
lázat/.



8.táblázat. Triazolium-bromid-sók op. és termelési adatai.

/Reagens: tribrom-fenol-bróm; reakcióidő:5-10 perc/.

Q	R	op. /C°/	Termelési %
H	H	298	88
CH ₃	CH ₃	256	90
CH ₃	H	289	84
H	CH ₃	267	84
Cl	H	305	92
H	Cl	282	80
Cl	Cl	286	85
NO ₂	H	270	60

A szubsztituált új triazolium-sók szerkezetét analízis adataikon kívül az igazolja, hogy nátrium-ditionittal lugos közegben a kiindulásul használt színes azovegyületekké alakíthatók vissza.

A viszonylagos reakciósebességek félkvantitatív összehasonlítása és a preparatív eredmények azt mutatták, hogy a tribrom-fenol-bróm, mint reagens az elméleti várakozásnak megfelelően működik. Ez a körülmény a ciklodehidrogénezési reakció ionos mechanizmusát, az elektrofil brómkationos támadással induló folyamatot támasztja alá /45/.

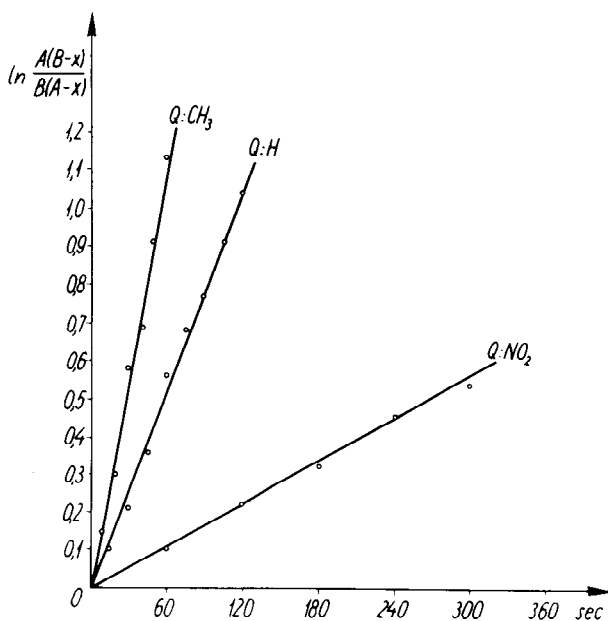
A ciklodehidrogénezési reakció mechanizmusába való további betekintés céljából kinetikus vizsgálatokhoz folyamodtunk.

III.3. A ciklodehidrogénezés kinetikája.

A vörös színű BFNA kelát-rendszernek és szubsztituált származékainak abszorpciós maximuma a 470-500 m μ hullámhossz-közbe esik és a vegyületek hígítással szemben követik a Lambert-Beer törvényt. Mivel ebben az intervallumban

sem a ciklodehidrogénezéshez alkalmazott reagens, sem a végtermékként keletkező triazolium-bromid nem abszorbeál, a szintűnéssel kapcsolatos reakció időbeli lefutását Pulfrich-fotométerrel követtük nyomon. Megállapítottuk, hogy tribrom-fenol-bróm reagenssel a reakció a kinetikus másodrend szerint megy végbe, oly módon, hogy a reakciósebesség egyaránt függ a BFNA és a tribrom-fenol-bróm koncentrációjától. A másodrendet az igazolja, hogy a sebességi egyenlet integrált alakjában, a koncentrációtól függő logaritmikus tényező különböző időpontokban meghatározott értékei egy egyenesre esnek. Mint a 4. ábra grafikonjai mutatják, ez a feltétel a BFNA esetében jól teljesül; az ábra egyben bemutatja a $Q = \text{CH}_3$, $R = \text{H}$, és $Q = \text{NO}_2$, $R = \text{H}$ szubsztituált származékok gyorsabb és lassabb reakcióinak időbeli lefutását is. Mivel az egyenesek iránytangensei a sebességi állandókkal arányosak, az előbbi meredekebb, az utóbbi laposabb egyenest szolgáltat, mint a szubsztituátlan alapvegyület.

4. ábra. Triazolium-bromid-sók képződésének időbeli lefutása, benzolban 24°C -on $/A = 0,83 \cdot 10^{-3}$ mól/l, $B = 2A/$.



4. ábra

Az N-bróm-szukcinimid hatására lezajló ciklodehidrogénezés ugyancsak a másodrendű kinetika szerint megy végbe; a tribróm-fenol-bróm és az N-bróm-szukcinimid reagensekkel végrehajtott reakciók sebességi állandóit a 9.táblázat hasonlítja össze. A sebességi állandók aránya - jó egyezésben a félkvantitatív mérésekkel - három nagyságrendet tesz ki. 9.táblázat. Triazolium-bromid-képződés BFNA-ból, benzolos oldatban, 24°C-on.

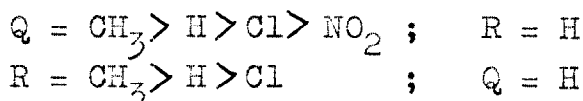
Reagens	k mól ⁻¹ .l.sec ⁻¹
Tribróm-fenol-bróm	9,6 ± 0,8
N-bróm-szukcinimid	/5,2 ± 0,3/ · 10 ⁻³

A viszonylag gyorsan reagáló tribróm-fenol-brómot alkalmazva meghatároztuk a - BFNA kelát-rendszer egyes pilléreinek fenil-csoportjain p-helyzetben lévő - szubsztituensek reakciósebességét befolyásoló hatását. A reprodukált mérések átlagértékeit a 10.táblázat foglalja össze:

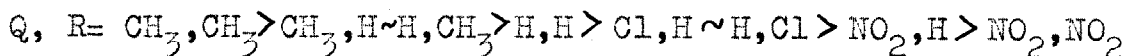
10.táblázat. Kinetikus szubsztituens effektus a triazolium-képződésnél. /Sebességi állandók benzolban, 24°C-on./

Q	R	k ₂₄ mól ⁻¹ .l.sec ⁻¹
CH ₃	CH ₃	97
CH ₃	H	25
H	CH ₃	21
H	H	9,6
Cl	H	9,0
H	Cl	8,5
NO ₂	H	2,0
NO ₂	NO ₂	0

A mért adatokból látszik, hogy a hidrogén-hid nitrogén pilléreirein - alternative az egyik vagy másik oldalon - elhelyezkedő szubsztituensek elektrontoló hatása növeli, elektronszívó hatása csökkenti a reakció sebességét, azaz a sebességi állandók a következő csökkenő sorrendet mutatják:



Érdekes továbbá, hogy azonos szubsztituensek esetében a sebességi állandók is közel azonosaknak bizonyultak, függetlenül attól, hogy a szubsztituens a hidrogén-hid melyik pilléréhez - a fenil-azo- vagy a fenil-amino-csoporthoz - tartozott; a Q és R pozíciók szubsztituens effektusai kinetikailag közel egyenértékűeknek mutatkoztak:

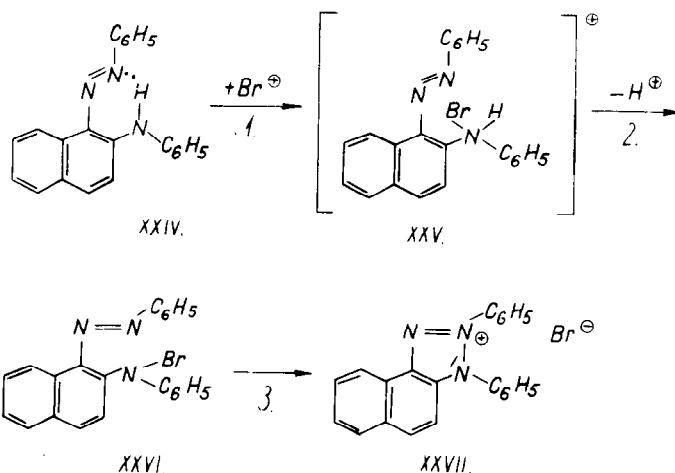


Ha a hid mindkét oldala szubsztituenst visel akkor a helyettesítő elektrontoló, vagy elektronszívó természetétől függően fokozottabb reakció gyorsulás ill. lassulás volt tapasztalható, amint ezt a $Q = R = \text{CH}_3$, ill. $Q = R = \text{NO}_2$ származékok adatai igazolják. Az előbbi esetben a legnagyobb sebességet tapasztaltuk az összes alkalmazott vegyület közül, míg az utóbbi esetben a reakció már nem ment végbe.

Az észlelt jelenségek, azaz

- a./ az elektrofil brómkationt szolgáltató reagens hatása,
- b./ a kinetikus másodrend és
- c./ az aromás elektrofil szubsztitúciós reakcióknál tapasztalható kinetikus szubsztituens-effektus fellépése

a triazolium-képződésre, első közelítésben, az aromás halogénezés $S_{\text{E}}2$ reakciójához hasonló mechanizmus feltételezéséhez vezetnek /XXIV - XXVII./:



Az első, egyben sebesség-meghatározó elemi lépésben a tribróm-fenol-bróm ütközése brómkationt ad át a kelát-rendszernek, miközben tribróm-fenolát-anion és olyan pozitív töltésű átmeneti komplexum jön létre /XXV./, melyben a brómatom az egyik pillért képező nitrogén-atomhoz rögzítődik. Ez utóbbi egy gyors elemi lépésben protont veszít /melyet a tribróm-fenolát vesz fel/ és a semleges második átmeneti komplexummá /XXVI./ alakul, mely végül egy ismét gyors lépésben disszociál a végterméket képező triazolium-bromiddá /XXVII./.

A felírt mechanizmus bár összhangban van az eddig ismertetett kísérleti tényekkel, ugyanakkor elvi nehézségeket is rejt magában.

Az első átmeneti komplexum /XXV./ - mely azo- és hidrazon-szerkezettel is felírható - és amely az aromás halogénezés σ -komplexének felelne meg, nem tartalmazza energia-szemponyjából azt a hajtóerőt, mely az aromás σ -komplexet az aromatizálódás energiacsökkenése folytán oly

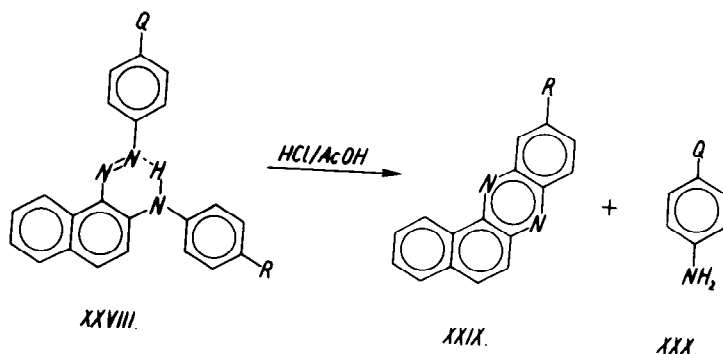
gyors proton ledobásra készíti.

A második, már semleges komplexumban /XXVI./ elvileg ugyan lehetséges, hogy brómatom helyettesíti a hidrogén-hid hidrogén-atomját, de elektron- és tér-szerkezeti okokból semmiesetre sem töltheti be a hidrogén-hid szerepét. Ezáltal ebben a komplexumban hiányzik az a ciklizálódás szempontjából kedvező konfiguráció, melyet a hidrogén-hid már eleve biztosított a pillér-atomok térbeli közeljuttatása folytán. A továbbalakulásra ily módon kedvezőtlen energiaviszonyok ellenére a mechanizmus-feltételezés megköveteli, hogy mindkét átmeneti komplexum gyorsan reagáljon tovább.

Mielőtt további megfontolásokat tennénk, a ciklodehidrogénezés mechanizmus-problémáival kapcsolatban, megvizsgáljuk a nafto-fenazin-képződés jóval egyértelműbb és önmagában is érdekes folyamatát. Tesszük ezt annál is inkább, mivel a nafto-fenazin-képződés mechanizmusának első átmeneti komplexuma - a végtermék adottságai miatt - nem lehet más, mint a kelát-ciklus egyik pillérjén protonált rendszer. Ily módon a nafto-fenazin-képződésnél joggal feltételezett, de a triazolium-képződésnél hipotetikus első átmeneti komplexum szerkezetileg megegyezik, mindössze azzal az eltéréssel, hogy az utóbbinál proton helyett bróm kation kapcsolódik a nitrogén pillérhez.

III.4. A nafto-fenazin-képződés mechanizmusa.

Preparatív méretekben a BFNA-ból jégecetes-sósav hatására már szobahőfokon lassan, vagy rövid ideig tartó forralással gyorsan és közel kvantitatív mennyiségben lehet nyerni a Zincke és Lawson /3/ által már leírt nafto-fenazint /XXVIII - XXX/. A reprodukált alapvegyület, és a kinetikus vizsgálatok szempontjából fontos - ujonnan előállított - mono-szubsztituált származékok, jellemző adatait a 11. táblázat tartalmazza.



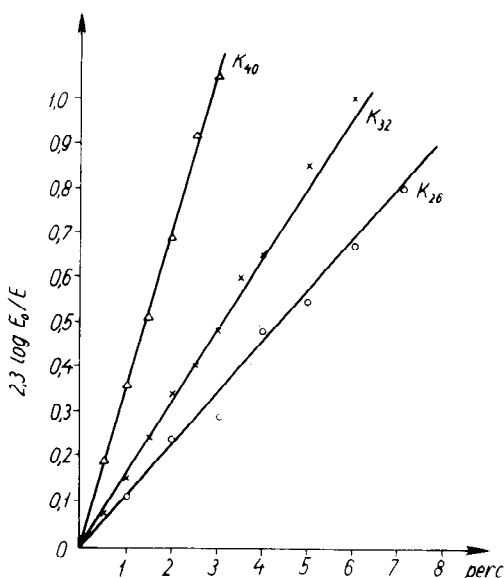
11. táblázat. Nafto-fenazin és helyettesített származékai olvadáspont, termelési és analízis adatai /zárójelben az elméleti értékek/.

R	Op. /C°/	Termelés /%/	Nitrogén /%/
H	144	90	12,1 /12,21/
CH ₃	129	88	11,7 /11,5 /
Cl	186	82	10,7 /10,6 /
1,2-di- metil	214	90	10,95 /10,85/

A fenazin-képződés reakciójának kinetikus vizsgálatát megkönnyíti az a tapasztalati tény, hogy a BFNA vörös színű jégecetes oldata sósav hatására ibolyaszínűvé válik, mely később fokozatosan a fenazin halványsárga színébe megy át. A tartós ibolyaszíneződés olyan átmeneti terméktől származik, mely a fenazin-képződéshez képest igen gyorsan áll elő és amelynek abszorpciós maximuma az 570 m μ hullámhossz közelébe esik. Mivel ezen a hullámhosszon sem a kiindulásul használt azovegyület, sem a reakció-termék nem abszorbeál, továbbá, mivel az ibolyaszíneződés extinkciója hígítással szemben

követi a Lambert-Beer törvényt, a szineltűnés követése fotométerrel kinetikus szempontból ismét értékesíthetőnek látszott.

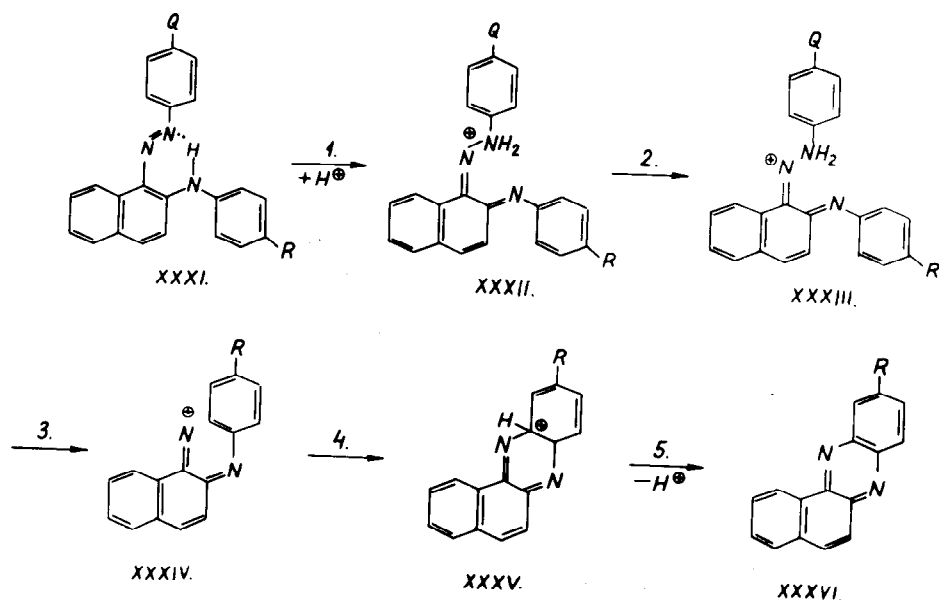
A BFNA három különböző hőmérsékleten végrehajtott reakciója során az észlelt extinkciók logaritmusai az idő függvényeként ábrázolva egy-egy egyenesre estek /5.ábra/. A különböző t időpontokban észlelt E extinkció értékekből, valamint a kezdeti időpontra extrapolált E_0 extinkció értékből az elsőrendű reakciókra érvényes $k = 2,3/t \cdot \log E_0/E$ formulával számított sebességi állandók, jó egyezés mellett, valóban állandóknak adódtak.



5.ábra

A fenazin-képződés bruttó folyamatára kísérletileg talált kinetikus elsőrendű nehézség nélkül összhangba hozható a reakció mechanizmusával. Problemátikus marad azonban annak eldöntése, hogy a több lépcsős reakció melyik monomolekulás elemi lépése tekinthető a sebesség-meghatározó részfolyamatnak.

A nafto-fenazin-képződésre felírható elméletileg lehetséges reakciómechanizmus ugyanis több monomolekulás elemi lépést tartalmaz:



Első lépésként a BFMA /XXXI./ kelát-gyűrűjének delokalizált π -elektron rendszeréből a katalizátorként működő sósav protonja két elektront elvon. A protonálódott azo-vegyület viszonylag stabilabb kelát-rendszere ezáltal megszűnik, és olyan kinon-imid-hidrazon szerkezetű kation /XXXII./ keletkezik, mely a mély ibolya színeződés okozója. A második lépésben egy egyszerű bomlási folyamat során anilin szakad le a molekulából és kinon-diimid-kation /XXXIII./ marad vissza. Ez utóbbi kation, vagy egy harmadik elemi lépésben, vagy már az anilin lehasadással egyidőben, a fenazin-képződésre kedvezőbb szin-konfigurációba /XXXIV./ megy át. A negyedik elemi processzusban a pozitív töltésű nitrogénatom elektrofil támadást intéz a térszomságságban lévő benzol-gyűrű orto-szénatomja ellen. Ötödik processzusként a még mindig

pozitív töltésű átmeneti termékből /XXXV./ proton hasad le és ezáltal a stabilis, heteroaromás nafto-fenazin gyűrűrendszer /XXXVI./ képződik.

A vázolt ötlépcsős reakciómechanizmus első és utolsó részfolyamatának sebesség-meghatározó jellegét meggondolásainkból már eleve kizárhatjuk. Az általunk követett kísérleti feltételek mellett a mért adatok nem az ibolya színeződés keletkezésére, hanem annak eltűnésére vonatkoznak és így csak a protonálódás után végbemenő folyamatokkal hozhatók kapcsolatba. Tapasztalataink szerint a protonálódás folyamata a savfelesleg miatt olyan gyors, hogy ennek a részfolyamatnak sebessége csak különleges kísérleti feltételek mellett volna mérhető. Az utolsó elemi lépésként feltételezett proton leadás viszont az aromás rendszerek elektrofil szubsztitúciójára vonatkozó régebbi tapasztalatok ill. irodalmi adatok alapján /46/ tekinthető általában - a proton felvételre alkalmas közegben - relativ gyors folyamatnak. A második lépésként feltüntetett anilin lehasadás, a harmadik lépés feltételezett izomer átalakulása és a negyedik részfolyamat intramolekuláris elektrofil szubsztitúciója azonban egyaránt tekinthető, az adott kísérleti körülmények mellett, sebesség-meghatározó jellegűnek. E probléma megoldása a szubsztituált vegyületek sebességi állandóinak összehasonlítása útján volt lehetséges.

12. táblázat. A nafto-fenazin-képződés sebességi állandói 40°C-on, jégecetes sósavban.

Q	R	$k_{40}/\text{min}^{-1}/$
CH ₃	CH ₃	0,80 ± 0,05
H	CH ₃	0,81 ± 0,06
H	H	0,35 ± 0,03
CH ₃	H	0,38 ± 0,05
Cl	H	0,34 ± 0,03
H	Cl	0,26 ± 0,03
Cl	Cl	0,24 ± 0,02

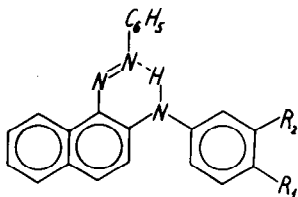
Mint a 12.táblázatból kitűnik a szubsztituált vegyületek a kísérletileg meghatározott sebességi állandóik alapján, három csoportba, a gyorsan, közepesen és lassan reagáló vegyületek csoportjába sorolhatók. Az egyes csoportokon belül a sebességi állandók a mérések hibahatárait tekintetbe véve megegyeznek. Az adatok alapján megállapítható, hogy a reakciók sebességét kizárólag az R szubsztituens, ill. annak elektrontoló, vagy elektronszívó jellege határozza meg, míg a Q helyettesítő elektron-effektusaival szemben a reakciók érzéketlenek. Az R helyettesítőtől függően a reakciósebesség, a szubsztituens elektronsűrűséget növelő effektusának megfelelően, a $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$ sorrendben változik.

A Q és R helyzetű szubsztituensek -reakciósebesség-befolyásoló - hatásában megnyilvánuló alapvető különbség lehetővé teszi az alábbi következtetés levonását: A 2.bomlási elemi lépés, melynek során a Q szubsztituens viselő anilin hasad le a molekuláról, mint sebesség-meghatározó folyamat, a vizsgált kísérleti körülmények között, biztonsággal kizárható. Ha ez a folyamat nem lenne elég gyors, úgy a sebességi állandó sem lenne érzéketlen a Q helyettesítővel szemben. Emiatt legvalószínűbb a molekulán belüli elektrofil szubsztituens 4. elemi lépés sebesség-meghatározó jellege. Mivel itt a nitrogénkation elektrofil támadása megy végbe a megmaradt fenil-csoport ellen, ezt a részfolyamatot valóban csak az R helyettesítő befolyásolja. Ennek a feltevésnek értelmében a reakció annál gyorsabban megy végbe, minél nagyobb elektronsűrűséget hoz létre az R szubsztituens önmagához meta-helyzetben. Mint a 12.táblázat adatai mutatják a sebességi állandók az R szubsztituensstől valóban ilyen értelemben függenek.

Figyelembe kell vennünk, azonban azt, hogy a 3.szín-átrendeződési részletfolyamat sebesség-meghatározó jellegét még nem zártuk ki. Jóllehet a nitrogénkation pozitív töltése minden bizonnyal olyan erős elektronszívást gyakorol az át-

rendeződés tengelyét képező C=N kötés π -elektron-felhőjére, hogy feltehetőleg az átfordulás igen gyorsan végbemegy, mégis tekintetbe kell vennünk, hogy az R szubsztituensek hatása elméletileg ez esetben is hasonló értelmű, mint a 4.szubsztituációs folyamatnál. Különbséget okoz ugyan, hogy az R helyettesítő az átrendeződést akkor gyorsítja, ha önmagához para-helyzetben növeli az elektronsűrűséget, míg a szubsztituációs folyamatnak akkor kedvez, ha a meta-helyzetben okoz elektronsűrűség növekedést. Mivel az eddig alkalmazott szubsztituált modellekben a k_{22} sebességi állandókat az átlagos sebességet nem idézett értékesítéssel állítottuk a fenil-amino-csoporton két metilrel helyettesített α -benzol-azo-N-/3,4-dimetil-fenil/- β -naftilamin modellvegyületet. E vegyület fenazin-képzési reakciója viszonylag gyorsan végbemegy és ezért a sebességi állandót szobahőfokon /22°C/ határoztuk meg. A 13.táblázat összehasonlítás céljából az új vegyület sebességi állandója mellett összefoglalja a szubsztituálatlan alapvegyület, valamint a monometil- és monoklór-származék ugyancsak szobahőmérsékletre vonatkoztatott sebességi állandóit:

13.táblázat.



R_1	R_2	$k_{22} \cdot 10^{-3}$ /min ⁻¹ /	Relativ sebesség
CH ₃	CH ₃	690	9,5
CH ₃	H	200	2,7
H	H	73	1,0
Cl	H	45	0,6

Ha a szubsztitúciós folyamat sebesség-meghatározó jellegű, úgy az új modell-vegyület és a monometil-származék között nagyobb mérvű sebességnövekedésnek kell fellépnie, mint a monometil-metil-származék és a szubsztituálatlan alapvegyület közt, ugyanis a meta-metil-csoport viszonylag gyengébb I effektusát egy második kedvező állású orto- /vagy para/ metil-csoport I és T effektusai egészítik ki. Megfordul a helyzet ha a szin-átrendeződés a sebesség-meghatározó folyamat, mert akkor az eddigi para-metil-csoport I és T effektusát csak kisebb mértékben növeli egy újabb, kevésbé kedvező helyzetű meta-metil-csoport I effektusa. Mint a 13. táblázat adataiból kitűnik a szubsztituálatlan modell-vegyülethez képest 2,7-szeres sebességnövekedés következik be, ha $R_1 = \text{CH}_3$ és $R_2 = \text{H}$; míg 9,5-szörös a sebességi állandó növekedése, ha $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$. Mivel a mért adatok alapján ez utóbbi esetben a sebességnövekedés jelentősen nagyobb mérvű, mint az előbbi esetben, arra következtethetünk, hogy az ötlépcsős mechanizmus belső elektrofil szubsztitúciós részfolyamata tekinthető sebesség-meghatározó jellegűnek.

A nafto-fenazin-képződés mechanizmusának az ismeretében egyrészt két további szemponthoz jutunk a ciklodehidrogénezés mechanizmusának a megítélésénél, másrészt a pszeudoaromás N-H..N kelátok egyes típusainál a nafto-fenazin-képződésen túlmenő általánosításra nyílik ezáltal lehetőségünk.

III.5. A ciklodehidrogénezés deutérium-izotóp effektusa.

A ciklodehidrogénezés modell-reakciójaként tanulmányozott nafto-triazolium-bromid képződésére - az aromás halogénezés S_E2 folyamatának analógiájaként - feltételezett mechanizmussal kapcsolatban már elmondottuk azokat az elvi nehézségeket, melyek problematikussá tették ezt a feltételezést. A nafto-fenazin-képződés mechanizmus-vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy az első átmeneti komplexum, a nitrogén pilléren

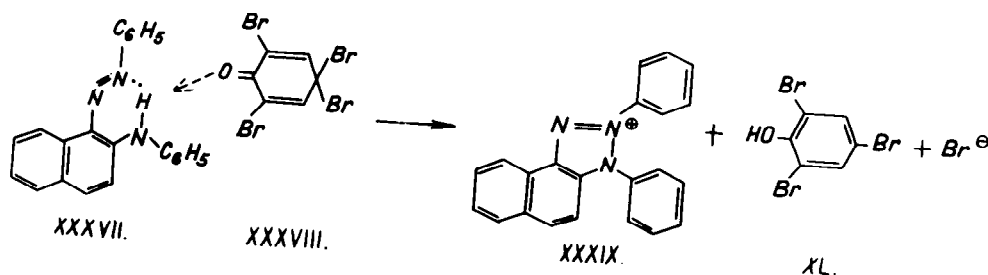
protonált BFNA-kation, sötétibolya színeződést okoz és viszonylag gyors folyamatban képes anilint lehasítani. Mivel a triazolium-képződésnél feltételezett, nitrogén pilléren bromozott BFNA-kation az előbbihez szerkezetében hasonló, ugyancsak elvárható volna a mély színezettség és részleges bróm-anilin lehasadás folytán a nafto-fenazin képződése. Kísérleti oldalról viszont úgy találtuk, hogy a BFNA tribrom-fenol-brómos reakciójánál ibolya-színeződés nem lép fel és a reakcióelegyből a 90%-os termeléssel keletkező nafto-triazolium-bromid mellett nafto-fenazint kimutatni nem lehet.

Ezek alapján a tribrom-fenol-bróm hatására lezajló reakciómechanizmus feltevése között a közeli analógia feltevéését el kell vetni, ill. a mechanizmusra adott első közelítést tovább kell finomítani.

Tekintetbe kell vennünk azonban egy, az előzőtől lényegesen eltérő mechanizmus-lehetőséget is, mely a kísérleti eredményekkel ugyancsak összhangba hozható.

Ha a kinoidális szerkezetű tribrom-fenol-bróm oxigén-atomja ütközik a kelát-rendszer hidrogén-hidjába, úgy megvan a lehetősége annak, hogy közvetlen hidrogénanion átmenet történjék és ilymódon egyetlen cserélődési elemi lépésben alakuljon ki a triazolium-kation, miközben a hidrogénaniont átvevő tribrom-fenol-brómról bromidanion szakad le

/XXXVII - XL/:

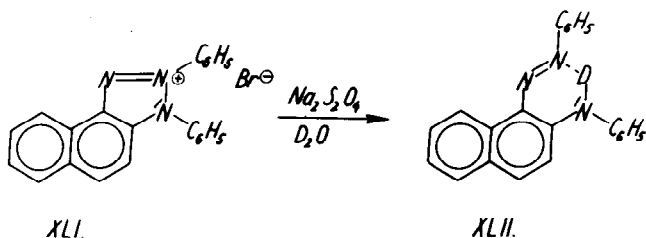


Érdekes, hogy ez a mechanizmus nincs elvi ellentmondásban az észlelt kinetikus szubsztituens effektussal, mert a kelátgyűrű elektronsűrűségét növelő hatások egyaránt kedveznek egy kation befogadásának, vagy egy anion eltávolításának.

Ilyen közvetlen hidrogénanionos átmenettel magyarázza újabban Reid /47/ a cikloheptatriénből, tetraklórkinon hatására, a tropilium-kation kialakulását. Bár Reid reakciójában a nitrogénnél kisebb elektronegativitású szénatomhoz kötött és nem az N-H..N kelátba zárt hidrogénanion eltávolításáról van szó, továbbá Reid reagense valódi kinon, mégis az analógia a két reakció között nem túlzottan távoli.

Ennek a mechanizmus-alternatívának kísérleti oldalról történő igazolására, vagy elvetésére, közvetlen mód kínálkozik a kinetikus deutérium izotóp-effektus meghatározása útján.

E cél érdekében elkészítettük a BFNA modell-vegyület deutérium-hidat tartalmazó változatát. A szintézist a lehető legegyszerűbb uton, úgy valósítottuk meg, hogy a difenil-nafto-triazolium-bromidot vizmentes nátrium-ditionittal 99%-os nehéz vízben visszaredukáltuk a színes, deutérium-hidat tartalmazó BFNA vegyületté /XLI - XLII/:



A nafto-triazolium-bromid szintelen nehéz vizes oldatából a redukció hatására kivált vörös színű azo-vegyületet abszolút ciklohexánból kétszer átkristályosítva, a deutérium-analízis már az elméletileg számított értéket szolgáltatatta. A vegyület infravörös spektruma /2.ábra/ - mint az I.részben említettük - az N-D kötéstől eltekintve a BFNA spektrumával azonos szerkezetűnek bizonyult.

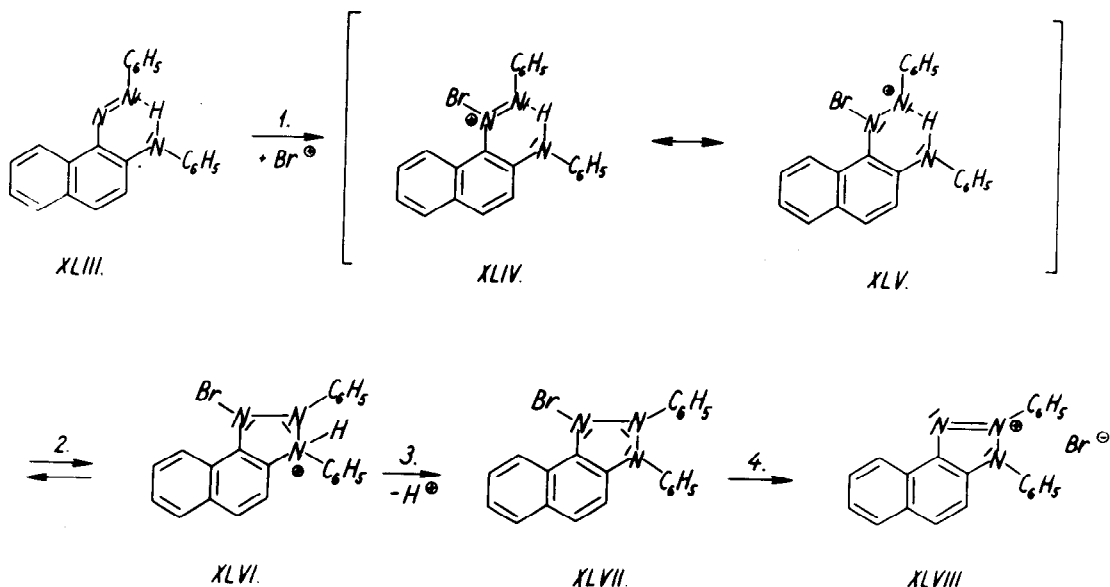
A deutérium-hidat tartalmazó BFNA modell-vegyület triazolium-képződési reakciójának sebességét összehasonlítottuk a hidrogén-hidat tartalmazó vegyület azonos kísérleti körülmények között mért reakció-sebességével.

Ha a triazolium-bromid képződési reakció valóban közvetlen hidrogénanion átmenettel volna kapcsolatos, úgy a másodrendű kinetikát követő folyamat sebesség-meghatározó lépésében teljes mértékben jelentkeznie kell az izotóp-effektusnak, azaz a reakciósebességi állandók arányát az elméletileg várható értéknek, $k_H/k_D = 8$ -nak kell találnunk. A kísérleti érték ezzel szemben az ismételt mérések átlagaként $k_H/k_D = 1,4 \pm 0,1$ -nek adódott.

Ennek alapján, valamint annak következtében, hogy a Reid által használt tetraklór-kinonnal, mint reagenssel, a BFNA egyáltalában nem reagál, a hidridanion átvitelével kapcsolatos folyamat feltevését is el kell vetnünk és olyan elektrofil brónkationos mechanizmus mellett kell állástfoglalnunk, melynek támadása nem a kelát-rendszer nitrogén pilléreirein következik be. Ennek a mechanizmusnak a megfogalmazásánál mindenesetre tekintetbe kell majd vennünk azt a további információt, hogy a ciklodehidrogénezési folyamatnál, a mérések alapján, az egységtől eltérő kismérvű deutérium izotóp-effektus mégis tapasztalható volt.

III.6. Az elektrofil támadópont kérdése.

A BFNA ciklodehidrogénezési reakciójánál kizártuk a közvetlen hidrogénanionos mechanizmus lehetőségét, de valószínűsítettük a reagens szolgáltatotta brómkation elektrofil támadását azzal a megszorítással, hogy ez nem irányulhat a kelát-rendszer nitrogén pillérei ellen. Mivel a BFNA kelát-rendszerében nincs más elektrofil reagenst rögzítő aktiv centrum, mint a szabad elektrópárral rendelkező α -helyzetű nitrogénatom, ennek a támadópontnak a figyelembe vételével kell megvizsgálunk a reakció lefutását. Ennél a mechanizmusnál az elemi lépések sorrendje - a brómkation felvételétől a triazolium-bromid végtermékké történő disszociációig - a kelát-rendszer szerkezete folytán szükségképen a következő: 1. Brómkation felvétel; 2. gyűrűzáródás; 3. proton-leszakadás; 4. disszociáció.



Az első elemi lépésben a BFNA /XLIII./ α -helyzetű nitrogénatomjának osztatlan elektrópárja fogja be a támadó brómkationt. A keletkező első átmeneti komplexumban /XLIV./ a támadott nitrogénatom pozitív töltése olyan mezomer elektróneltolódást indukál, mely a szomszédos pillér nitrogénatomot szextett szerkezetűvé és pozitív töltésűvé teszi, anélkül, hogy a hidrogén-híd kötése megszakadna /XLV./. A második lépésben a szextett szerkezetű pillér atom belső elektrofil támadást intéz a másik pillér atom ellen, és ezáltal a gyűrű bezárul /XLVI./. Ugyanerre az eredményre jutunk, ha a kelát hidrazon-határszerkezetéből kiindulva fogalmazzuk meg a folyamatot. Ebből, a még mindig pozitív töltésű, de már ciklikus átmeneti komplexumból, a harmadik elemi lépésben, gyors proton leszakadással olyan semleges átmeneti termék képződik /XLVII./, melyben a heterociklus 8 π -elektront tartalmaz. Ez a negyedik és egyben záró lépésben naftotriazolium-bromiddá /XLVIII./ disszociál, mert a stabilitást gátló feles elektrópárt a leszakadó bromid-anion viszi magával. Ez a mechanizmus az előző két variánssal ellentétben már nem rejt magában elvi nehézségeket.

Mint a kelát-szerkezetre vonatkozó vizsgálatokban /I.rész/ kimutattuk, a BFNA szilárd fázisban és oldott állapotban egyaránt erős kelációt képez, és a tapasztalat azt mutatta, hogy a ciklodehidrogénezés csak a kelát szerkezetű vegyülettel megy végbe. A második elemi lépés belső elektrofil folyamatának valóban határozott előfeltétele a két pillér atom térbeli közelsége, azaz a keláció fennállása.

Elektrofil folyamatokkal kapcsolatban az elméletinél kisebb, de határozott deutérium izotóp-effektust találtak az aromás szulfonálásnál és újabban az azokapcsolás bizonyos eseteinél. Mint Zollinger /48/ kimutatta, a nem-sebesség-meghatározó lépésnek ilyen izotóp-effektusa akkor várható, ha a./ a proton leszakadás térbelileg akadályozott és b./ a protont még tartalmazó átmeneti komplexum "kvázi-stacioná-

rius" közbenső állapotban van, azaz fennáll a kismérvű visszaalakulás lehetősége. A harmadik elemi lépés protonleszakadása megfelel ezeknek a feltételeknek és értelmezi a tapasztalt kismérvű izotóp-effektust; egyrészt ugyanis a második lépés már ciklikus /XLVI./ termékénél a két szomszédos fenil-csoport valóban térbelileg nehezíti a protontleoldó valamely molekula közeljutását, míg másrészt a ciklus felnyílásával megvan a lehetőség az előző, rezonancia-stabilizált /XLIV - XLV/ átmeneti termékbe történő visszajutáshoz.

Végül a negyedik, zárólépés spontán disszociációs folyamatát automatikusan magyarázza a már semleges nyolc π -elektronos ciklus /XLVII./ labilitása.

Ennek a mechanizmusnak egyenes következménye, hogy a BFNA modell-vegyületben a nitrogénatom osztatlan elektrópárját sztérikusan leárnyékolva a reakciósebességnek csökkennie kell. Ezáltal ismét kísérleti oldalról van módunkban ellenőrizni a feltételezett támadópont helyességét.

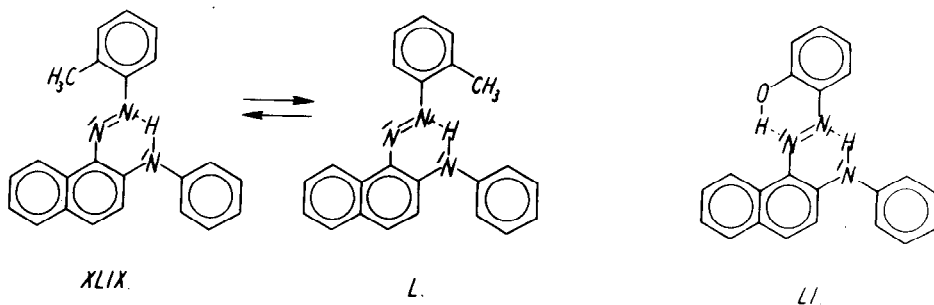
E célból elkészítve a BFNA fenil-azo-csoportján az o-, m- és p-metil-csoportokkal helyettesített származékokat és azonos kísérleti körülmények között lefolytatva a ciklodehidrogénezést, az alábbi sebességi állandók adódtak:

14.táblázat. Triazolium-bromid-képződés sebességi állandói, benzolban 24°C-on, a szubsztituensek pozícióinak függvényeként.

Szubsztituens helyzete	$k/\text{mól}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
p-CH ₃	21,0
m-CH ₃	17,0
o-CH ₃	8,8
H	9,6

A metil-csoport I és T effektusai folytán o- és p-helyzetből fejti ki elvileg a nagyobb elektrondusító és ezzel a reakciósebességet növelő hatását. Ennek ellenére a megfigyelt sebességi sorrend p-metil > m-metil > o-metil, mert az o-metil-csoport részlegesen leárnyékolja /XLIX./ az első elemi lépésben támadott reaktív centrumot. Ez a hatás azonban nem szignifikáns, mert a benzolgyűrű átfordulásával olyan, a kelátrendszerrel koplanáris, másik konformáció lehetősége is fennáll /L./, melynél az o-metil-csoport árnyékoló hatás nélkül is kifejtheti elektrontoló effektusát. Innen ered, hogy a szubsztituátlan BFNA-hoz képest alig csökken le a reakciósebessége, bár az említett szekvencia a feltételezésnek megfelelően alakult ki.

Sokkal szignifikánsabb sebességcsökkenés várható azonban akkor, ha a támadott nitrogénatom osztatlan elektrópárját nem sztérikus árnyékolással, hanem keláció révén eleve leköttjük /LI./.



Elkészítve a fenil-azo-csoportjában o- ill. p-hidroxí szubsztituenseket tartalmazó BFNA származékokat, az alábbi sebességi állandókat tapasztaltuk a ciklodehidrogénezési reakció során:

15.táblázat. Triazolium-bromid-képződés sebességi állandói, benzolban 24°C-on, a hidroxiszubsztituens helyzetének függvényeként.

Szubsztituens helyzete	k/mól ⁻¹ .l.sec ⁻¹ /
p-OH	7,35 · 10 ²
H	9,6 · 10 ⁰
o-OH	2,6 · 10 ⁻²

A p-hidroxi-vegyület, a helyettesítő erős pozitív T effektusa folytán két nagyságrenddel gyorsabban, az o-hidroxi-vegyület az O-H..N kelációs rögzítettség miatt két nagyságrenddel lassabban reagál, mint a szubsztituálatlan BFNA. Ez a várakozásnak megfelelő jelentős eltolódás a reakció-sebességek arányában alátámasztja a feltételezett mechanizmust.

Azokat a gyűrűzáródási reakciókat, melyek intramolekuláris elektrofil szubsztitúcióval mennek végbe, ajánlatos rövidítés céljából - a Hughes és Ingold-féle /49/ S_Ni mechanizmus analógiájára - S_Ei-folyamatoknak nevezni. Mivel a ciklodehidrogénezési reakció legjellemzőbb vonása a kelát N-H csoportján lejátszódó olyan belső elektrofil szubsztitúció, melyet az elektrofil reaktáns által indukált szextett szerkezetű nitrénium-kation vált ki, a mechanizmust S_Ei-N,N-nel rövidítjük.

Mikor az S_Ei-N,N mechanizmus alapján a ciklodehidrogénezési reakció kiterjesztése ill. határainak megállapítása céljából további vizsgálatokat végzünk, ezek eredményei, egyben további felvilágosításokat nyújtanak a mechanizmus helyességére nézve is.

III.7. A mechanizmus-vizsgálatok eredményei.

A BFNA típusra vonatkozó szerkezeti- és mechanizmus-vizsgálataink alapján arra az eredményre jutottunk, hogy ezek a vegyületek

- 1./ erős hidrogénkötést tartalmazó pszeudoaromás N-H..N kelát-rendszert képeznek;
- 2./ a kelát ciklusnak kétféle, elektrofil reagens befogadására alkalmas, reaktív centruma van; a pillér nitrogénatom és a vele szomszédos kötetlen elektron-párral rendelkező bázikus nitrogénatom.

Az elektrofil reagens természetétől függően két különböző reakciót tapasztalunk:

Ha az elektrofil reagens - mint a brómkation - egyben stabilis anion képzésére is hajlamos, úgy a bázikus nitrogénatomon történő támadással, a pillér atom válik szextett szerkezetű nitrénium-kationná. Ennek hatására olyan belső elektrofil szubsztitúciós folyamat megy vébe a másik pillér atomon, melynél a keletkező ciklizált rendszer átmenetileg 8π -elektront tartalmaz és csak azáltal stabilizálódik, hogy az eredetileg támadó kation anionosan leszakad; triazolium-bromid-képződés /ciklodehidrogénezés/.

Ha a reagens, - mint a proton - önálló anionként nem existabilis, úgy a bázikus nitrogénatomon történő támadás terméke nem képes stabilizálódni. Előtérbe kerül a kevésbé reaktív pillér-nitrogénatomon bekövetkező támadás; ily módon aril-amin leszakadással a bázikus nitrogénatom válik szextett szerkezetű nitrénium-kationná és ennek hatására a belső elektrofil szubsztitúciós folyamat térszerkezeti okokból csak a másik pillér aril-csoportjának σ -szénatomján mehet végbe /nafto-fenazin-képződés/.

Annak ellenére, hogy a "szextett-átrendeződéseket" úgy ismerjük, mint a mechanizmusaik alapján egységes elvek szerint osztályozható reakciókat, érdekes, hogy az aromás és heteroaromás rendszerekhez vezető ciklizálási folyamatok mechanizmusainak rendszerezése és általános elveinek összefoglalása hiányzik az irodalomból. Elektrofil reaktánsok által kiváltott és következésképp belső elektrofil támadással lezajló ciklizációk - melyeket rövidítés céljából $S_E i$ -folyamatoknak

neveztünk - legalábbis a két legfontosabb ciklust-képező atom szerint, a karbénium- és a nitrénum-ion közvetítésével mehetnek végbe. Ennek alapján az elektrofil gyűrűzáródások S_Ei-C és S_Ei-N reakció-típusba sorolhatók. Mivel azonban a belső elektrofil szubsztitúció során a támadott reaktív centrum maga is lehet szén, nitrogén stb-atom, a nitrénum-ionos mechanizmus esetében S_Ei-N,C és S_Ei-N,N ciklizációk különböztethetők meg.

Ennek az osztályozásnak megfelelően a BFNA kelát-rendszer ciklodehidrogénezését S_Ei-N,N , a fenazin-képződéshez vezető reakciót S_Ei-N,C mechanizmusának tekintjük. A két reakció lefolyásának a feltételei mechanizmusaik alapján - a reagensek különbözőségén túlmenően - szerkezeti szempontból is részben különbözőek. A ciklodehidrogénezési reakció szükséges feltétele a pszeudoaromás N-H..N keláció fennállása, de további kritérium a pillér atommal szomszédos nitrogénatom jelenléte. A pillér atomokhoz kapcsolódó aril-csoportok csak közvetve játszanak szerepet, biztosítva a nitrogénatomok trigonális hibrid-állapotát és ezáltal a kelát-rendszer pszeudoaromás jellegét. A fenazin-képződés és a vele analóg folyamatoknál az aril-csoportok jelenléte szükséges, a bázikus nitrogénatom jelenléte elengedhető feltétel.

A BFNA típusra vonatkozó vizsgálati eredmények kiterjesztése ill. alkalmazása a formazánokra különös jelentőséget nyer azáltal, hogy a formazánok képezik az eddig ismert N-H..N rendszerek közül azt a másik vegyület-típust, mellyel a ciklodehidrogénezés végrehajtható.

A formazán típusu vegyületek nem csupán formális képletük alapján sorolhatók a BFNA-hoz hasonló pszeudoaromás N-H..N kelát-rendszerek közé. Hunter és Roberts /50/ még 1941-ben a látszólagos mólsúlyok regisztrálásának a módszerével és a fém-kompleksek vizsgálatával kísérleti úton igazolták a formazánok kelát szerkezetét. Jerchel és Edler /51/ 1955-ben identifikációs célból felvették és közölték a

trifenil-formazán infravörös spektrumát, de annak értelmezésével nem foglalkoztak. Ezt a spektrumot a II.3.részben kifejtett szempontok szerint megvizsgálva, azt találtuk, hogy ez - az N-H..N kelát-szerkezet vonatkozásában - egyező sajátosságokat mutat a BFNA spektrumával, azaz a formazánok is az igen erős hidrogén-hídat tartalmazó kelátok közé sorolandók.

A formazánokra ily módon a ciklodehidrogénezési reakció szükséges feltétele - a keláció fennállása folytán - teljesül, de kétszeresen teljesül a másik feltétel is, mert a kelát-ciklusban nem egy, hanem két bázikus nitrogénatom is szerepel, a pillér atomokkal szomszédos helyzetben. Ennek folytán az S_E i-N,N mechanizmus értelmében a formazánok ciklodehidrogénezésénél jelentősen nagyobb reakciósebességi állandó várható, mint a BFNA típusnál.

Azonos kísérleti körülmények között lefolytatva a kinetikus méréseket azt találtuk, hogy trifenil-formazánból a tetrazolium-képződés három nagyságrenddel gyorsabban megy végbe, mint BFNA-ból a triazolium-képződés:

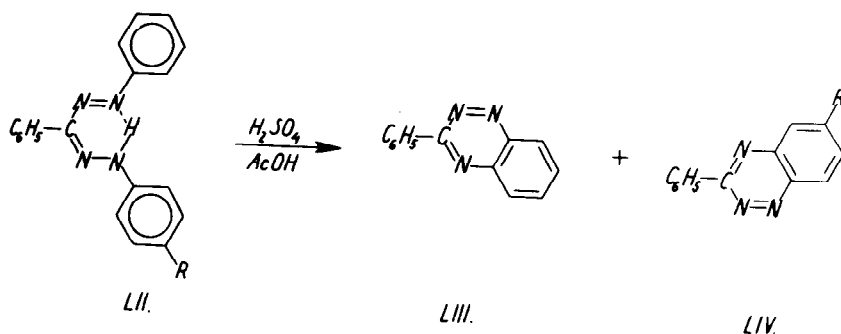
16.táblázat. Ciklodehidrogénezési reakció sebességi állandói, benzolban 24°C-on, tribrom-fenol-bróm reagenssel.

Sóképződés	k/mól ⁻¹ .l.sec ⁻¹ /
BFNA-ból	9,6 .10 ⁰
trifenil-formazánból	14,8 .10 ³

A reakciósebességekben megnyilvánuló, a várakozásnak megfelelő, jelentős különbség további alátámasztása az S_E i-N,N mechanizmus érvényességének.

A formazánoknál a BFNA-típus protolitikus fenazin-képződésének megfelelő reakció - az ugyancsak jégecetes ásványi sav hatására végbemenő - benzo-triazin-képződés. A nafto-fenazin-képződés mechanizmusának a kiterjesztésével

lehetőség nyílik a benzo-triazin-képződésnél német szerzők által tapasztalt preparatív megfigyelések értelmezésére és egy látszólagos ellentmondás feloldására. Jerchel és Woticky /52/ nem-régiben kromatografikus szétválasztási technikával izolálták az aril-amino-csoportján helyettesített trifenil-formazánokból /LII./ jégecetes-kénsav hatására keletkező benzo-triazin-származékokat /LIII., LIV/.



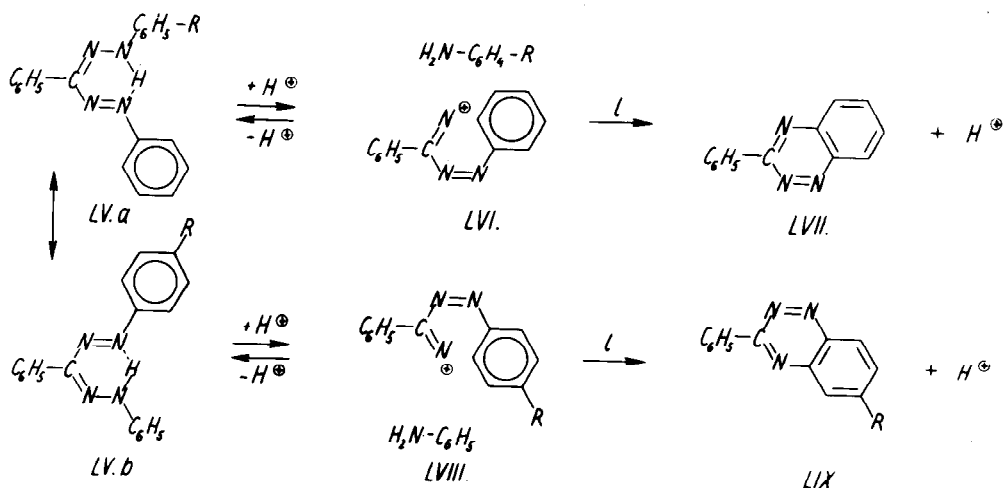
Megállapították, hogy a benzo-triazin-képződés során egyaránt keletkezik szubsztituálatlan /LIII./ és szubsztituált /LIV./ termék, de a szubsztituens természetétől függően hol az egyik, hol a másik kerül tulsulyba. Az eredeti közleményből átvett adatokat a 17.táblázat foglalja össze:

17.táblázat. Benzo-triazin-származékok relatív /és abszolút/ %-os termelési adatai, helyettesített trifenil-formazán protolitikus reakciójánál.

R	Szubsztituálatlan 3-fenil-benzo-triazin %	R-el szubsztituált 3-fenil-benzo-triazin %
NO_2	87 /58/	13 / 9/
$COOH$	82 /49/	18 /11/
Cl	87 /49/	13 / 7/
CH_3	7 / 4/	93 /51/
OCH_3	26 /14/	74 /40/

Azt a látszólagos elvi ellentmondást, hogy elektrontoló helyettesítők /CH₃, OCH₃/ esetében nem^a nagyobb elektronsűrűségű aril-amin szakad le, valamint elektronszívó helyettesítőknél /NO₂, COOH, Cl/ éppen a kevésbé bázikus aril-amin távozik el a molekulából, - a mechanizmus vizsgálatok hiányában - a szerzők nem tudják kielégítően értelmezni.

A BFNA protolízisének, a nafto-fenazin-képződés mechanizmusának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a sebesség-meghatározó részfolyamatot nem az aril-amin leszakadás, hanem a belső elektrofil szubsztitúciós lépés képezi /53/. Ilyen tulajdonságu S_Ei-N,C mechanizmust feltételezve a formazánok protolízisénel is, arra az eredményre jutunk, hogy a Jerchel kísérleteinél alkalmazott szubsztituált származékokban a szubsztituens elektron-effektusainak a kihatását nem az aril-amin leszakadási folyamatánál, hanem a gyűrűzáródási lépésnél kell keresni. Mivel az elektronszívó helyettesítők a belső elektrofil szubsztitúciót megnehezítik, az elektrontolók ezzel szemben megkönnyítik, a szeparált termékek viszonylagos mennyiségei ezáltal a mechanizmusból, legalábbis kvalitatíve, önként adódnak. A mechanizmus-vizsgálatok nomenklaturáját használva arra kell csak utalnunk, hogy a formazánok protolízise nem "kinetikusan kontrollált", hanem "termodinamikusan kontrollált" folyamat:



A gyors protonálódási részfolyamat közel egyenlő eséllyel zajlik le mindkét pillér nitrogénatomon /LV.a., IV.b/ és az ugyancsak gyors aril-amin leszakadás reverzibilitása folytán /LVI., LVIII./ az a termék kerül tulsulyba, melynél - mint azt a nafto-fenazin-képzés vizsgálatánál kimutattuk - a lassabb belső elektrofil ciklizáció kisebb akadályba ütközik /LVII., LIX./.

IV. A ciklo-dehidrogénezési reakció kiterjesztése és határai.

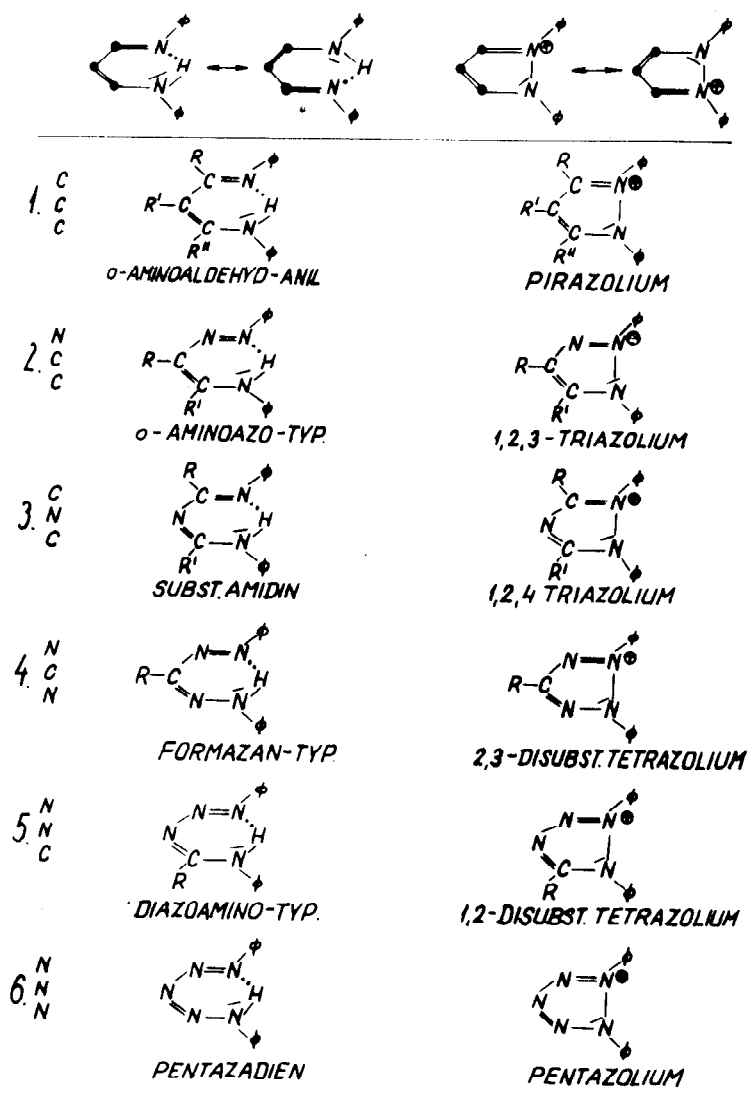
IV.1. A pszeudoaromás N-H..N kelátok típusainak felmérése.

A BFNA modell-vegyületek részletesebb vizsgálatánál tapasztalt szerkezeti és reaktív sajátságok általánosíthatóknak mutatkoztak a formazénokra, azaz a másik eddig ismert és a pszeudoaromás rendszerek közé sorolható kelát típusra. A további általánosítás céljából, elsősorban a hidrogén-hid eliminálásával végbemenő gyűrűzáródás, a ciklo-dehidrogénezés kiterjesztése és határainak megállapítása végett, fel kell mérnünk az elméletileg lehetséges pszeudoaromás N-H..N kelát-rendszerek típusait.

Az elvileg lehetséges típusok megállapításának alapját a következő megfontolás képezi: A hattagu N-H..N hidat tartalmazó pszeudoaromás rendszerből leszámítva a szükségképen jelenlevő N-H..N hid atomjait, a fennmaradó másik három atom egyaránt előfordulhat mint szén-, vagy nitrogén-atom. Ennek folytán, az egyszerű kombinatorika szabályai szerint a következő hat kombinációs lehetőséghez jutunk:

1. Három szénatom
2. Egy nitrogénatom és két szomszédos szénatom
3. Egy nitrogénatom és két nem-szomszédos szénatom
4. Két nem-szomszédos nitrogénatom és egy szénatom
5. Két szomszédos nitrogénatom és egy szénatom
6. Három nitrogénatom

18. táblázat. Pszeudoaromás N-H..N kelátok és a megfelelő azolium-sók elvileg lehetséges alaptípusai.

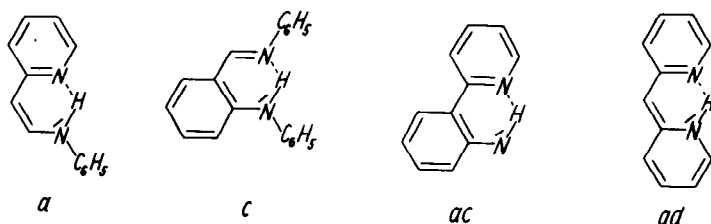


A 18. táblázat fejlécén a pszeudoaromás N-H..N kelát-rendszer és a megfelelő azolium-kation mindkét határszerkezetének általános képletei vannak feltüntetve. A táblázat képleteinek első oszlopa bemutatja a lehetséges pszeudoaromás N-H..N kelát-típusokat, egyszerűsítés céljából csak egyik határszerkezetük szerint. A második oszlop összefoglalja az ezekből levezethető azolium-sók organikus kationjainak ugyancsak egyik határszerkezetét.

Ezideig csak a második /NCC/ kombinációs lehetőségnek megfelelő és a vizsgálatainkban modell-vegyületként szereplő o-amino-azo- ill. BFNA-típusból levezetett triazolium-sók, valamint a negyedik /NCN/ esetnek megfelelő formazán-típusból keletkező 2,3-diszubsztituált tetrazolium-sók voltak ismeretesek. Az általánosítás alapján arra lehet következtetni, hogy még négy, más kelát-típus is elképzelhető, melyek elvileg további négy új azolium-rendszer fellépéséhez vezetnek.

A képletekben a \emptyset szimbólum jelzi, hogy a pillér atomokhoz vagy aril-csoportok kapcsolódnak, vagy alternative - ha a szerkezet ezt lehetővé teszi - a pillér atom maga is egy aromás ciklus tagja. Ez megfelel annak a tapasztalatnak, hogy a BFNA- és formazán-típusok pillér-atomjai is aril-csoportokat viselnek. Elméleti okokból ugyanis elvárható, hogy minél több aril-csoport kapcsolódik közvetlenül, vagy kondenzált módon a kelát-rendszerhez, annál határozottabb annak a pszeudoaromás jellege.

Az összes lehetséges módja az ilyen kelát-ciklushoz kondenzált variánsnak az első /CCC/-típusnál tekinthető át, mivel itt - az alapvegyületen kívül - még két egyszeresen és két kétszeresen kondenzált származék lehetséges, melyekben a π -elektronok száma kielégíti az aromás jelleg Hückel-féle kritériumát /a, c, ac, ad/.



A többi típusnál - amint a kelát-ciklus C-atomjait egyre több N-atom helyettesíti - ezeknek a kondenzált variánsoknak a szerkezeti lehetősége fokozatosan csökken ill. megszűnik. A 19.táblázat összefoglalja az egyes főtípusokhoz tartozó kondenzált variánsok számát és a kondenzáció módját.

19.táblázat. Pszeudoaromás N-H..N kelát-ciklussal kondenzált rendszerek.

	Típus	Kond.rendszerek száma	Kondenzáció módja
1.	CCC	4	a c ac ad
2.	NCC	2	a c - -
3.	CNC	2	a - - ad
4.	NCN	0	- - - -
5.	NNC	1	a - - -
6.	NNN	0	- - - -

Mivel a kondenzált típusoktól elméletileg fokozottabb pszeudoaromás jelleg várható, elsősorban ezek szintézisére törekedtünk. Két szempont - a szerkezeti és reaktivitásbeli - teszi szükségessé, hogy az általánosítás alapján kelát-szerkezetűnek ítélt vegyületek egy-egy reprezentánsát előállítsuk. Először megvizsgáljuk, hogy ezek a vegyületek valóban kelát-rendszert képeznek-e, másodsor meghatározzuk reakcióképességüket a tribrom-fenol-bróm reagenssel szemben.

IV.2. Az új típusok modelljeinek szintézise és szerkezete.

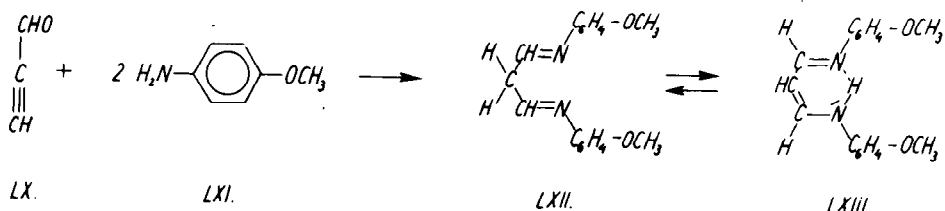
Az általánosítás alapján a pszeudoaromás N-H..N kelátok első /CCG/-, harmadik /CNC/- és ötödik /CNN/-típusának modell-vegyületeit állítottuk elő és vizsgáltuk kelát-szerkezetük fennállása szempontjából.

A második /NCC/-típus modell-vegyületéről, a BFNA-ról és származékairól már részletes szerkezeti vizsgálatainkban /I.rész/ kimutattuk a kelát jelleget. A negyedik /NCN/-típusba tartozó formazán-vegyületek kelát-szerkezetét Hunter és Roberts /50/ igazolta. Végül a hatodik /NNN/-típusba sorolható vegyületek szintézisével nem foglalkoztunk ezek fokozott veszélyessége miatt. Így a "diazo-p-toluol-amid"-ről /54/ - melynek tautomer alakja felfogható mint csupán nitrogénatomokat tartalmazó hattagu kelát ciklus - a Bruckner: Szerves Kémia /55/ megjegyzi, hogy már 0°C-on rendkívül labilis, robbanékony vegyület.

Az első /CCG/-típus kondenzálatlan és kétféle /c és ad/ kondenzált variánsának képviselőiként a következő vegyületeket választottuk:

1. p-Anizidino-akrolein-p-metoxi-anil
2. o-Anilino-benzál-p-anizidin
3. Bisz-/2-kinolil/-metán

1. A p-anizidino-akrolein-p-metoxi-anilt /LXIII./ a Claisen /56/ által leirt anilino-akrolein-anil analógiájára állítottuk elő, frissen készített propargil-aldehidet /57/ p-anizidinnel /LXI./ reagáltatva, metanolos ecetsavas közegben:

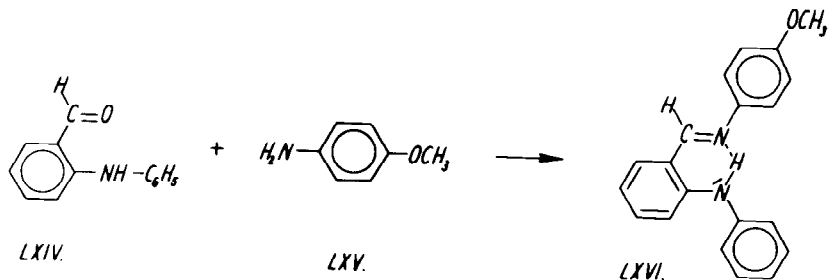


Claisen az anilino-akrolein-anilnál feltételezte a tautomer egyensúlyt a kétszeres Schiff-bázis és az enamín szerkezetű vegyületek között, de természetesen keláció nélkül, mivel az ő idejében a hidrogénkötés még nem volt ismeretes. A metoxi-csoportokat - ennél a vegyületnél és más további modelleknel - az elektronsűrűség növelése és így a kelát jelleg, valamint a reaktivitás fokozása céljából vittük be a molekulába, mely ezáltal egyben több-oldalú mikroanalitikai ellenőrzésre is alkalmassá vált.

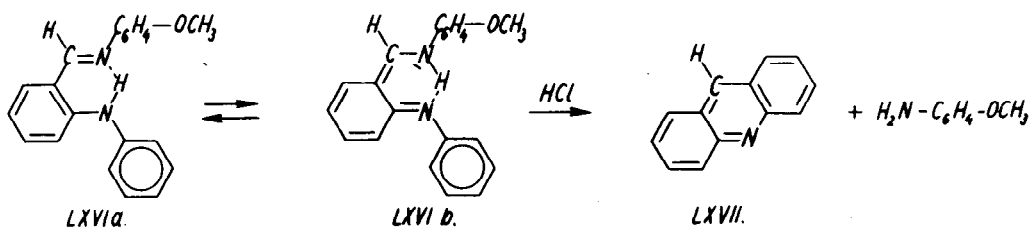
Mindezek ellenére azonban a 192°C -on olvadó, sárga kristályos vegyületnek nemcsak a magas olvadáspontja, hanem kémiai viselkedése is kétségesé tették a feltételezett tautomeria során kialakuló kelát ciklust: Sósav hatására ugyanis egy stabil monoklórhidrát /op. 247°C / képződik, míg kelát-szerkezet esetén - a nafto-fenazin-képződés analógiájára /III.4.rész/ - színmélyülés és anizidin lehasadás mellett 6-metoxi-kinolinnak kellett volna képződnie. A szerkezetre vonatkozó végleges döntést az infravörös spektrum hozta meg, mely egyértelműen mutatta a metilén-csoport jelenlétét és a keláció hiányát. Így az analógia alapján anizidino-akrolein-metoxi-anilnak nevezett új vegyületet /LXII./ helyesebb a malon-dialdehid-bisz-/p-metoxi-anil/ elnevezéssel jelölni. A kísérleti tények alapján el kell fogadnunk, hogy e vegyületnél a metilén-csoportot tartalmazó tautomer stabilabb, mint a pseudoaromás kelát-szerkezetű forma. E jelenséget, a metilén-csoport hiperkonjugációs π -elektron áteresztő képességére vonatkozó korábbi kvantumkémiai számításainkkal /58/ kapcsolatba hozva, legalábbis kvalitatíve értelmezni lehet. Sokkal kedvezőbbnek bizonyultak azonban a szerkezeti viszonyok a kelációra nézve a /CCC/-típus kondenzált variánsainál.

2. Az o-anilino-benzál-p-anizidint /LXVI./ az Albert /59/ négylépéses szintézise útján hozzáférhető difenil-

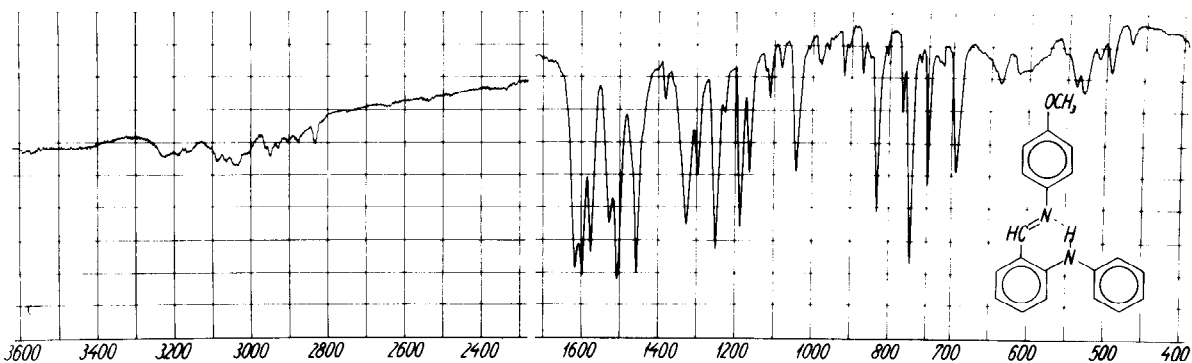
amin-o-aldehid /LXIV./ és p-metoxi-anilin kondenzációjával állítottuk elő:



A 63°C-on olvadó, sárga kristályos anyag már alkohol gőzökkel is illékony; alkoholos-sósav hatására mélyvörös szín fellépése, majd színelűnés és anizidin-lehasadás közben akridin /LXVII./ keletkezik:

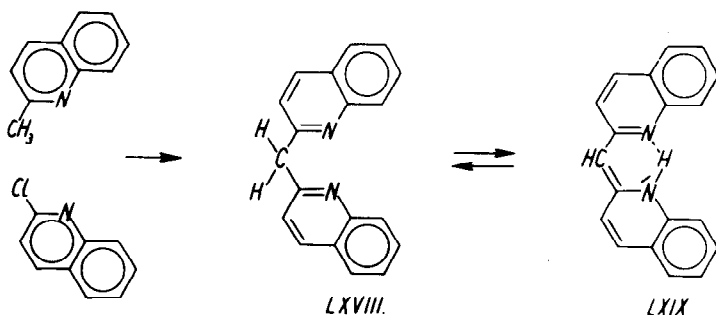


Ezeken a - várakozásnak megfelelő - sajátságokon túlmenően a vegyület infravörös spektruma /6.ábra/ kétséget kizáróan bizonyította a keláció jelenlétét, mivel a 3250-2700 cm^{-1} intervallumban az N-H..N kapcsolatra jellemző közel ekvidistans kis helyi maximumok mutatkoztak /II.3.rész c. esete/.



6. ábra

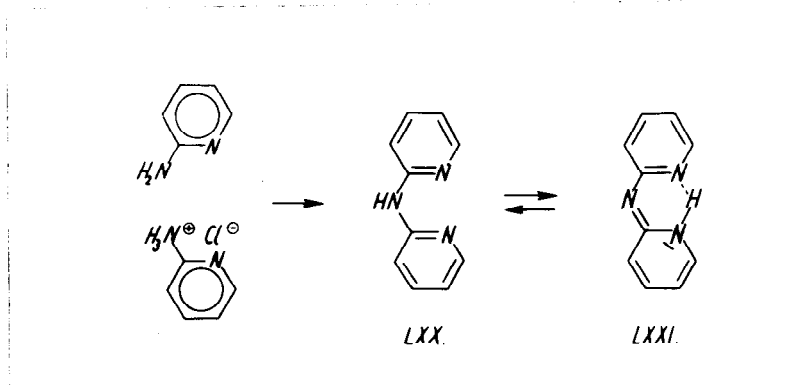
3. A bisz-/2-kinolil/-metánt 2-klór-kinolinból és kinaldinból készítettük el Scheibe /60/ előirata szerint:



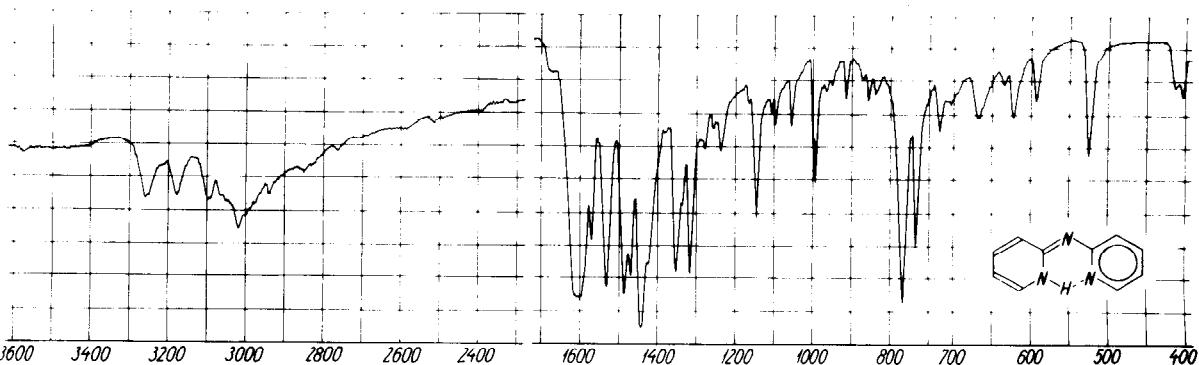
Scheibének sikerült óvatos szétkristályosítással a két tautomert /LXVIII., LXIX./ egy fehér és egy vörös kristályos anyag formájában izolálni; A fehér vegyület 98°C -on megvörösödik és 103°C -on megolvad, míg a vörös-szinű vegyület 95°C -on megvilágosodik és ugyancsak 103° -on olvad. Scheibe és Friedrich /61/ újabb vizsgálatai alapján, bármelyik formából indulunk ki, oldatban egyensúly áll be a

két tautomer között, melyek közül a vörös forma, fém-komplexei és infravörös spektruma alapján kelát-rendszert /LXIX./ képez. Az általunk nyert sárga, kristályos vegyület 98°C -on megvörösödik és 103°C -on megolvad és így a nem-kelátos formának felel meg; de ecetészteres, vagy benzo-los megmelegített oldata megvörösödik, jeléül annak, hogy az oldatban a tautomer egyensulynak megfelelően a bisz-/2-kinolil/-metán kelátos formájának jelenlétére számíthatunk.

A harmadik /CNC/-típus legkönnyebben hozzáférhető vegyületének a Csicsibabin /62/ által 1928-ban leírt di- α -piridil-amin /LXX./ kinálkozott. α -Amino-piridinből, az eredeti előírat lényegtelen változtatásával nyert 95°C -on olvadó vegyületről feltételeztük, hogy a kelát-szerkezeti stabilisabb formában van jelen /LXXI./.



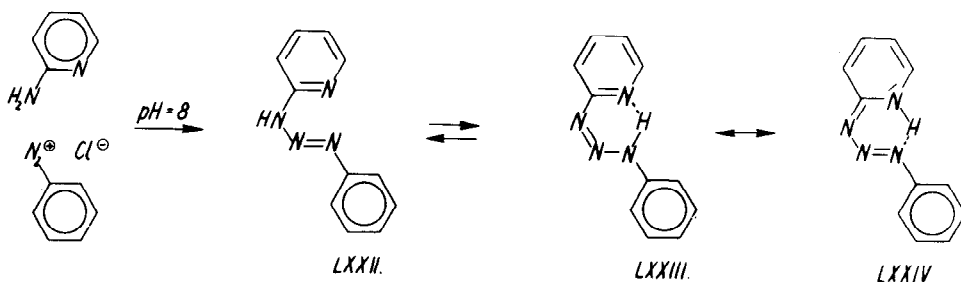
A di- α -piridil-amin és az ebből elkészített monohidro-bromid infravörös spektruma arra mutatott, hogy a szabad bázis valóban kelát-rendszert alkot, amit bizonyít a $3250-2700\text{ cm}^{-1}$ intervallum közel ekvidistans sávrendszere /II.3.rész c. esete/, míg az $1600-1300\text{ cm}^{-1}$ intervallumban jelentkező vonalgazdagság az N-H...N hiddal rögzített gyűrűk lineáris /antracénszerű/ konformációját támasztja alá. /7.ábra/.



7. ábra

Érdekes, hogy a di- α -piridil-amin-hidrobromidja viszont nem kelátos, hanem csupán intermolekuláris hidrogén-kapcsolat létesítésére alkalmas kationt tartalmaz.

Az ötödik /NNG/-típus viszonylag könnyen elkészíthető vegyületeinek az 1-/ α -aza-aril/- β -fenil-triazének mutatkoztak. Ennek a speciális diazoamino-vegyület csoportnak egyetlen tagját, az 1-/ α -piridil/- β -fenil-triazént /LXXII./ ugyancsak Csicsibabin /63/ állította elő, α -amino-piridín és diazotált anilín enyhe lúgos közegben történő kapcsolása útján. Reprodukálva Csicsibabin eljárását, a nyert halványsárga 177°C-on olvadó kristályos anyagról feltételeztük, hogy a szintézis során keletkező tautomer formájából /LXXII./ a rezonancia által stabilisabb kelát-szerkezetű formába /LXXIII., LXXIV./ ment át:



Enhez a feltevéshez alapot szolgáltatott Farmer /64/ néhány o-szubsztituált diazo-amino-benzol-származékkal végzett újabb infravörös spektroszkópiai vizsgálata, melynek során arra az eredményre jutott, hogy ha az o-szubsztituens nitro- vagy karbonil-csoport, úgy e rendszer intramolekuláris N-H..O hid képződése folytán tulnyomóan csak az egyik tautomer formában van jelen. Az α -piridil-fenil-triazénnél, a gyűrűbe beépített N-atom folytán valószínűnek látszott, hogy a Farmer által tapasztalt hatáson tulmenően, ez esetben teljes mértékben csak az a tautomer lép fel, mely mint pszeudoaromás kelát-rendszer /LXXIII., LXXIV./ stabilizálódik. Ennek a szerkezeti sajátságának az igazolása céljából ismét a vegyület infravörös spektrumának a felvételéhez folyamodtunk. A vegyület spektrumában /8.ábra a 72. oldalon/ jól észlelhető módon jelentkezett a kelátos N-H..N hidnak megfelelő jellegzetes sávrendszer a $3200-2700\text{ cm}^{-1}$ intervallumban, és ugyanakkor hiányzott a közönséges diazo-amino-vegyületekre jellemző, $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ hullámszám közben, az intermolekuláris N-H..N hidtól származó sáv kiszélesedés.

A kémiai és infravörös spektrumbeli sajátságaik alapján megállapíthatjuk, hogy - leszámítva a malon-dialdehid-dianil-származék esetét - a pszeudoaromás N-H..N kelátok eddig hiányzó /CCC/-, /CNC/- és /CNC/-tipusainak előállított modell-vegyületei valóban kelát-szerkezetűek, vagy olyan tautomer egyensúlyt képeznek, melyben a kelát-szerkezetű forma is jelen van. Mindezek a modell-vegyületek ilymódon - legalábbis a pszeudoaromás N-H..N kelát-szerkezet fennállása szempontjából - alkalmasak a ciklodehidrogénezési reakció kipróbálására.







IV.3. A ciklodehidrogénezés vizsgálata az egyes típusoknál.

A BFNA modellel végrehajtott tribrom-fenol-brómos ciklodehidrogénezési reakció mechanizmus-vizsgálatánál arra az eredményre jutottunk, hogy a pseudoaromás N-H..N keláció fennállása esetén, a reakció bekövetkezésének egyetlen további feltétele a pillératommal szomszédos bázikus - kötetlen elektrópárral rendelkező - nitrogénatom jelenléte.

Csak az ilyen helyzetű nitrogénatomon indukál az elektrofil támadás olyan elektroneltolódást, mely a pillératomot a ciklizációra alkalmas szextett szerkezetű nitrénium-kationná alakítja; nem-szomszédos nitrogénatom esetében az elektrofil ütközés eredményeként a pillératom oktettt szerkezetű imménium-ionná válik, mely a gyűrűzárást már nem közvetíti.

A pseudoaromás N-H..N kelát-rendszer hat alaptípusa a ciklodehidrogénezés kritériumának a teljesítése szempontjából az alábbi képet nyújtja:

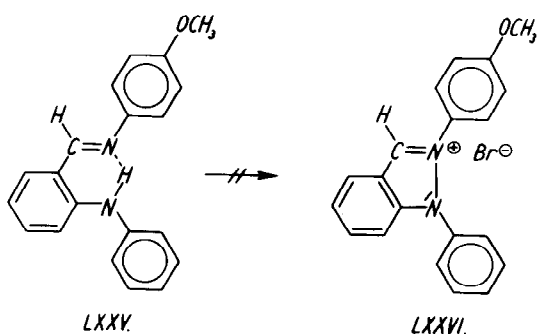
20.táblázat. A bázikus nitrogénatomok és a kedvező elektrofil támadópontok száma az egyes N-H..N kelát-típusoknál.

	Tipus	Bázikus N-atomok száma	Kedvező elektrofil támadópontok száma
1.		0	0
2.		1	1
3.		1	0
4.		2	2
5.		2	1
6.		3	2

A 20.táblázatból kitűnik, hogy az S_Ei-N,N mechanizmus általános érvényessége esetén az 1. és 3. kelát-típus szerkezete nem tesz eleget a feltételnek, míg a többi típusnál teljesül a ciklodehidrogénezés kritériumának a kielégítése. Mivel a 2. és 4. ismert típusokra ismeretes, hogy végbemegy a reakció, megvizsgáltuk, hogy az 1., 3. és 5. új típusoknál az elméleti várakozással mennyiben egyeznek a tribrom-fenol-brómmal szemben mutatkozó reakcióképességi sajátságok.

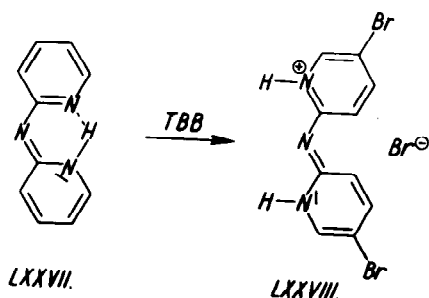
Az 1. /CCC/-típus két bizonyított kelát-szerkezetű variánsa, az o-amino-benzál-anizidin, valamint a bisz-/2-kinolil/-metán szobahőmérsékleten tribróm-fenol-brómmal, ecetészteres oldatban nem reagált.

Az o-anilino-benzál-anizidin és a tribróm-fenol-bróm reakció-elegyét 2 órán át 60° -on tartva, azonosíthatatlan amorf anyag mellett az egyetlen kisebb mennyiségben izolálható sószerű termék p-anizidin-hidrobromidnak bizonyult. Az o-anilino-benzál-anizidinből /LXXV./ ily módon nem képződött a megfelelő pirazolium-só /LXXVI./, azaz a ciklo-dehidrogénezési reakció ezzel a modellel nem ment végbe:

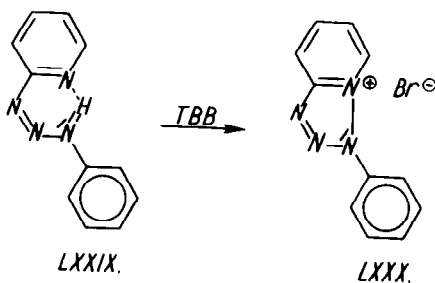


A bisz-/2-kinolil/-metánt 60°C -on, 3 órán át reagáltatva tribróm-fenol-brómmal, a reakció magban brómozott származékot eredményezett, de a gyűrűzáródás ez esetben sem zajlott le.

A 3. /CNC/-típus reprezentánsa, az ugyancsak bizonyított kelát-szerkezetű di- α -piridil-amin /LXXVII./ tribróm-fenol-brómmal /TBB/ szobahőmérsékleten ismét nem reagált. A reakcióelegyet 3 órán át 60° -on tartva 32%-os termeléssel ugyan egy egységes, sószerű anyaghoz lehetett jutni, de a vegyület, analízis adatai és infravörös spektruma alapján nem a ciklizált származéknak, hanem di-2-/5-bróm-piridil/-amin-hidrobromidnak /LXXVIII./ bizonyult:



Az 5. /CNN/-típus képviselője, az 1- α -piridil/-3-fenil-triazén /LXXIX./ sárgaszínű ecetészteres oldata tribróm-fenol-bróm hatására már szobahőmérsékleten azonnal vörös árnyalatúvá vált, majd 10 percen belül feltisztult és 80%-os termeléssel egy egységes sójellegű anyag keletkezett. A 280°C-on olvadó kristályos vegyület, analízis és infravörös spektruma alapján a ciklodehidrogénezési reakció termékének, azaz egy tetrazolium-sónak, közelebbről az 1-fenil-3,8-diaza-indazolium-bromidnak /LXXX./ felelt meg.



A három megvizsgált új kelát-rendszer reaktív sajátosságai, így a /CCC/- és /CNC/-típusoknál a ciklodehidrogénezési reakció elmaradása, a /CNN/-típusnál a reakció bekövetkezése, pontosan megfelel az elméleti várakozásnak és

ezáltal a ciklodehidrogénezés S_Ei-N,N mechanizmusának érvényességét bizonyítja.

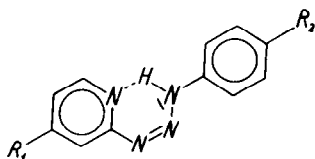
Mivel a /CNN/-tipusu kelát-rendszerek, a triazének, ciklodehidrogénezése egy új vegyület-csoporthoz vezetett, részletesebben vizsgáltuk a reakció természetét, a termékek szerkezetét és besorolását a hetero-ciklusos vegyületek körébe.

IV.4. Szintézisek az új ciklodehidrogénezési reakcióval.

A pseudoaromás N-H..N kelát-rendszerek ismert és új típusainak gyűrűzárási reakcióit vizsgálva, azt tapasztaltuk, hogy a /CNN/-típus modell-vegyülete, az 1- α -piridil/- β -fenil-triazén - a mechanizmusból vont következtéseknek megfelelően - valóban jó termeléssel szolgáltatotta a megfelelő ciklodehidrogénezett terméket. Annak igazolására, hogy a kelát-ciklust tartalmazó triazének a ciklodehidrogénezésre általánosan alkalmas új vegyület-csoportot képeznek, további α -aza-aril-triazén-származékokat állítottunk elő.

Kiindulva az α -amino-piridinből, valamint az α -amino- γ -pikolinból, diazotált anilinnel és p-szubsztituált származékaival triazén-kapcsolásokat végeztünk. Az ilyen módon nyert, sárga kristályos vegyületek semleges, vagy lúgos közegben állandók, de vizes, v. vízmentes sav hatására azonnal diazonium-sókra ill. aminekre bomlanak szét. Az új származékok op. és termelési adatait a 21. táblázat tartalmazza.

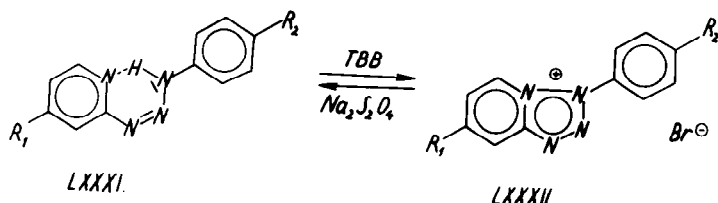
21. táblázat. 1- α -piridil/- β -aril-triazén-származékok op. és termelési adatai.



R ₁	R ₂	O.p.	Termelés %
H	OCH ₃	188-9	48
H	H	177-8	34
H	Cl	195-6	42
H	Br	206-7	59
H	CN	240-2	42
CH ₃	OCH ₃	192-4	35
CH ₃	H	209-10	29
CH ₃	Br	206-8	46

Valamennyi előállított triazén-származék ecetészteres oldatban, tribrom-fenol-brómmal már szobahőmérsékleten reagált. A szubsztituensek függvényeként a reakciósebesség - a színváltozásból megítélhető reakció-időtartamok alapján - az elektrofil szubsztitucionak megfelelő sorrendet követte: OCH₃ > H > Br > CN. Az elektronszívó bróm-, és az erősen elektronszívó cián-helyettesítők esetében - hogy elkerüljük a reakció elhúzódását - 40° ill. 75°C-ra melegítettük a reakció elegyet. A triazének /LXXXI./ ciklodehidrogénezésénél keletkező termékek /LXXXII./ op. és termelési adatait, az alkalmazott hőmérséklet és az igényelt reakcióidőtartamok

feltüntetésével, a 22. táblázat foglalja össze.

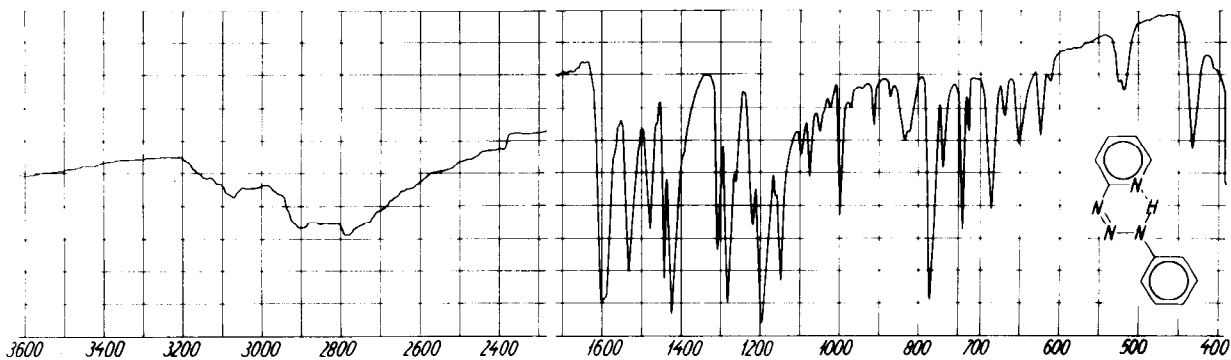


22. táblázat. 1-Aril-3,8-diaza-indazolium-sók képződése 1- α -aza-aril/-3-aril-triazének ciklodehidrogénezésénél.

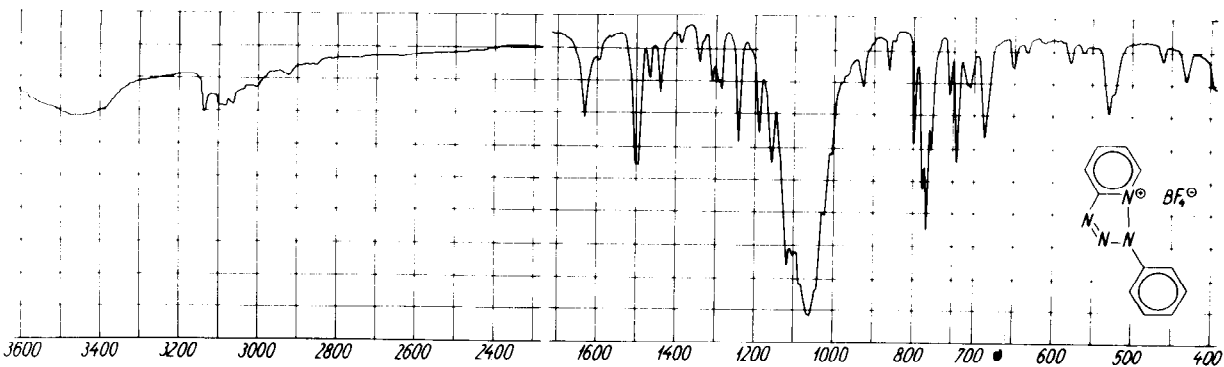
R ₁	R ₂	Reakció		O.p.		Termelés %
		hőfok /C°/	időtart. /perc/	Br [⊖]	BF ₄ [⊖]	
H	OCH ₃	20	2	360	179	67
H	H	20	10	280	246	54
H	Br	40	30	310	249	63
H	CN	75	60	308	273	28
CH ₃	OCH ₃	20	2	360	-	61
CH ₃	H	20	10	360	198	65
CH ₃	Br	40	30	360	228	65

A reakció során 50-70%-os termeléssel keletkező stabil diaza-indazolium-bromid-származékok sószerű jellegét mutatta, hogy a./ olvadáspontjuk magasabb, amint a kiindulásul alkalmazott triazéneké, b./ vízben oldódnak és ebből ezüstnitráttal a bromidion kvantitativ meg határozható és c./ fluoro-bórsavval a kitűnően kristályosodó fluoroborátokba vihetők át. A szerkezetet részletesebben vizsgáltuk a szubsztituátlan modell-vegyület példáján.

Az 1- α -piridil/-3-fenil-triazén és a belőle képződött 1-fenil-3,8-diaza-indazolium-só infravörös spektrumait a 8. és 9. ábra hasonlítja össze:

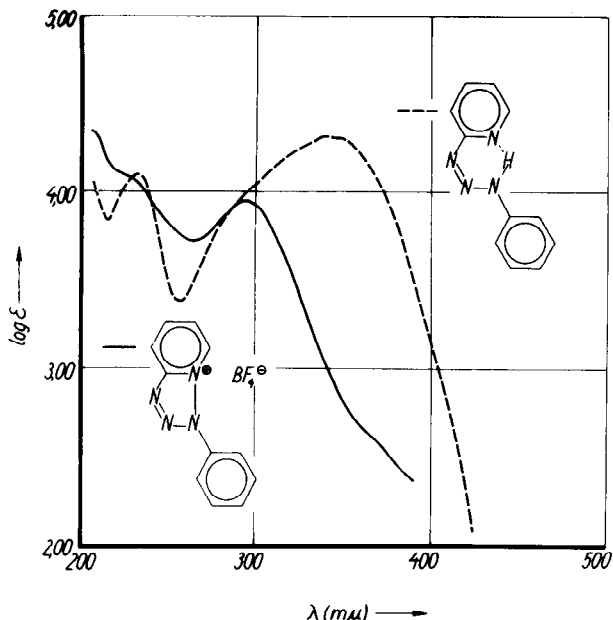


8. ábra



9. ábra

A só szinképében a $3200\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ intervallumban hiányzik a triazén kelációjára jellemző, helyi maximumokat mutató széles sávrendszer, de a két spektrum más tartományában is jelentősen eltér egymástól. A ciklodehidrogénezés terméke emiatt nem lehet a triazén közönséges sója, amely lehetőséget másrészt a triazén savhatásra bekövetkező szétesése is kizár.



10. ábra

Különösen feltűnő eltérés jelentkezik a két vegyület alkoholban felvett ultraibolya spektrumaiban /10. ábra/. Míg a kelát-szerkezetű triazén első abszorpciós maximuma $\lambda_{\max} = 339 \mu$ -ra esik, a ciklizált vegyületé $\lambda_{\max} = 293 \mu$ -nál van. Az abszorpciós maximumok jelentős /47 μ / eltolódása a rövidebb hullámhosszak irányába, teljes összhangban van a képződött heteroaromás gyűrűrendszer erős π -elektronstabilizáló hatásával.

Kémiai bizonyítéka a diaza-indazolium-sók szerkezetének az, hogy nátrium-ditionittal, lugos közegben 70-80%-os termeléssel visszaalakíthatók /LXXXII - LXXXI./ az eredeti triazén-vegyületekké, hasonlóan ahhoz, ahogyan a triazolium-sók az eredeti BFNA vegyületekbe vihetők vissza.

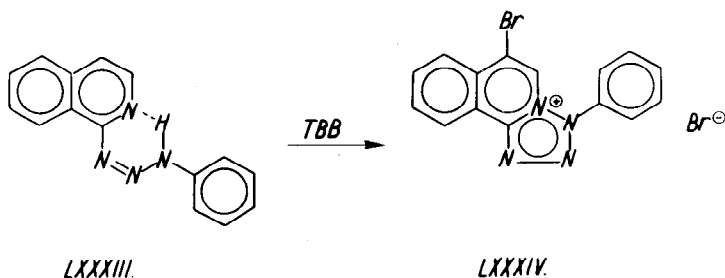
A triazének ciklodehidrogénezésével képződő termékek szerkezetét ezek alapján bizonyítottan tekintjük. E termékek az eddig alkalmazott "oxa-aza-nevezék-rendszer" alapján 1-aril-3,8-diaza-indazolium-sók, míg a "Ring Index nevezék-rendszer" után, 3-aril-tetrazolo/1,5-a/piridinium-ill. rövidítve 3-aril-pirido-tetrazolium-sóknak nevezendők.

A semleges pirido-tetrazol-gyűrűrendszer és néhány piridin-gyűrűjében helyettesített származéka ismeretes /65/, de a tetrazol ciklusban szubsztituált - kvaternerizálódással

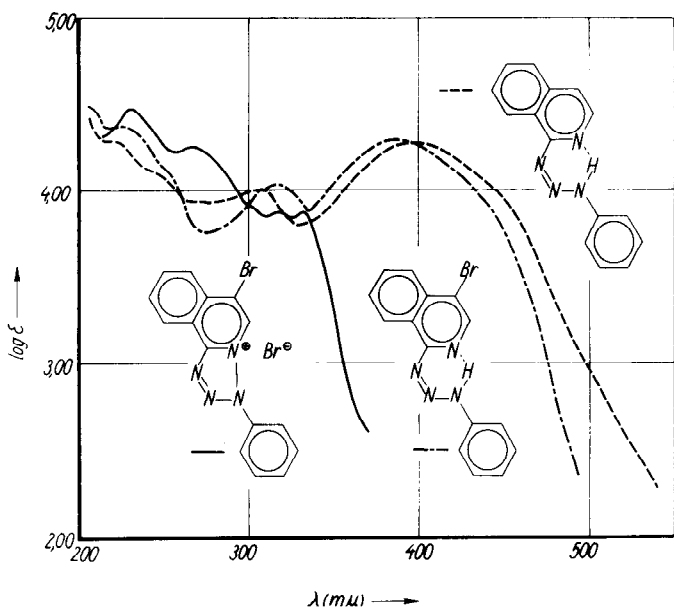
nem hozzáférhető - pirido-tetrazolium vegyületek eddig ismeretlenek voltak.

A pirido-tetrazolium-sók, eltekintve a piridin-gyűrűs kondenzációtól, mint 1,2,5-triszubsztituált tetrazolium-vegyületek is új tipust jelentenek, mert alapvetően különböznek a formazánok ciklódehidrogénezésével nyerhető 2,3,5-triszubsztituált tetrazolium-sóktól. A formazánokból nyert tetrazolium-vegyületek kizárólag a 2H-tetrazolium-sorba tartoznak és mint Nineham /32/ megjegyzi, 1H-tetrazolium-vegyület nem ismeretes. Ebben a vonatkozásban érdekes, hogy a triazénokból nyert pirido-tetrazolium-sók egyben az 1H-tetrazolium-vegyületek származékainak is tekinthetők.

A kelát-szerkezetű triazének ciklódehidrogénezési reakciója módot nyújt új heteroaromás gyűrűrendszerek felépítésére. Ilyen szempontból már a legegyszerűbb kondenzált α -aza-aril triazén is, mint kiindulási anyag, például szolgál:



Az 1-amino-izo-kinolinből nyert 1-/1-izo-kinolil/-3-fenil-triazén /LXXXIII./ tribrom-fenol-brómos reakciója 54%-os termeléssel egy egységes, magban is brómozott ciklizált termékhez vezetett, melynek nátrium-ditionitos redukciója az 1-/1-/4-bróm-izo-kinolil/-3-fenil-triazént eredményezte.



11. ábra

A szintézis módja, a redukció eredménye és - amint az ultraibolya spektrumok mutatják /11. ábra/ - a megfelelő triazénekhez viszonyított jelentős eltolódás az abszorpciós maximumok helyében, kétségtelenné teszi a termék ciklizált, 1-fenil-8-bróm-tetrazolo/5,1-a/izo-kinolinium-bromid /LXXXIV./ szerkezetét. Ennek a vegyületnek az alapvázát az eddig ismeretlen, angulárisan anellált tetrazolo/5,1-a/izo-kinolin gyűrűrendszer képezi.

retlen, angulárisan anellált tetrazolo/5,1-a/izo-kinolin gyűrűrendszer képezi.

A triazének α -aza-aril csoportjában a heteroatomok variálásával ill. különböző kondenzált α -aza-aril csoportok alkalmazásával más, új heteroaromás gyűrűrendszerek egyszerű előállítására is kilátás nyílik.

IV.5. Következtetések és távolabbi kilátások.

A vizsgálati eredményekből származó és a további kutatás irányait meghatározó következtetéseket három csoportban foglaltuk össze.

1. A pszeudoaromás N-H..N kelátok ciklodehidrogénezési folyamatának a felderítésére irányuló vizsgálataink olyan belső elektrofil szubsztitúciós mechanizmushoz vezettek, melynél az egyik pillératom, mint indukált nitrónium-kation intéz támadást a másik pillératom ellen. A BFNA-típussal végrehajtott kísérletek alapján úgy találtuk, hogy az ilyen indukált S_Ei-N,N mechanizmusu reakció bekövetkezésének a feltételei:

- a./ a pszeudoaromás N-H..N keláció;
- b./ a pillératomhoz α -helyzetű bázikus nitrogénatom jelenléte;
- c./ önálló anionként is exisztábilis elektrofil reagens alkalmazása.

A ciklodehidrogénezési reakció kiterjesztése ill. határainak megállapítása céljából elméleti alapon tekintetbe vettük az N-H..N kelátok lehetséges alap- és egyszerű kondenzált-típusait. A mechanizmus ismeretében arra következtettünk, hogy a gyűrűzáródási hajlamáról régóta ismert és az /NCC/- és /NCN/-típusokba sorolható vegyületeken kívül, az /NHC/-típus vegyületei is elvileg eleget tesznek a mechanizmus feltételeinek.

Előállítva az egyes kelát-típusok képviselőit és bizonyítva ezek kelát-szerkezetét, azt tapasztaltuk, hogy a /CCC/- és /CNC/-típus reprezentánsaival a ciklodehidrogénezési reakció nem megy végbe, de az /NHC/-típus képviselői, az α -aza-aril-triazének valóban jó termeléssel vezetnek új, ciklizált rendszerekhez. Ilymódon a ciklodehidrogénezésre általánosan alkalmas vegyület-csoportok számát háromra sikerült növelni /23.táblázat/.

23. táblázat. A ciklodehidrogénezhető vegyület-csoportok és a reakciók termékei

Kelát típus	Vegyület csoport	Azolium-sók	Kondenzált azolium-sók
NCC	o-Aril-amino-azo-vegyületek	1,2,3-triazolium	Benzo-triazolium Nafto-triazolium
NCN	Formazánok	2,3,5-triszubszt. tetrazolium	/Nem lehetséges/
NNC	α -Aza-aril-triazének	1,2,5-triszubszt. tetrazolium	Pirido-tetrazolium Tetrazolo-kinolinium

Az o-aril-amino-azo-vegyületekből ciklodehidrogénezéssel nyert triazolium-sók és a formazánokból képződő tetrazolium-sók mint bevált biológiai redox indikátorok ismeretesek, mivel az élő szövetben színes kiindulási anyagaikká redukálódnak vissza. A szerkezeti analógia alapján hasonló tulajdonságok várhatók az α -aza-aril-triazénekből előállított pirido-tetrazolium-sóktól is. Tekintetbe véve, hogy ujabban /66/ kimutatták egyes triazének antikarcinogén hatását, a szövetállományba juttatott pirido-tetrazolium-sók vissza-redukálódása triazénekké, farmakológiai értelemben is igényt tarthat az érdeklődésre.

A mechanizmus kritériumainak a következményeként, az ugyancsak vizsgált /CCC/- és /CNC/-típusokból - az α -helyzetű bázikus nitrogénatom hiányában - nem képződhettek a, belőlük formálisan levezethető, pirazolium- és 1,2,4-tetrazolium-sók. De éppen a mechanizmus ezen feltételének tágabb értelmű alkalmazásával van mégis lehetőség az ismeretlen pirazolium- ill. triazolium-sók szintézisére, ha az α -helyzetű nitrogénatom nem csupán a kelát-gyűrű tagjaként, hanem

exociklusos helyzetből is be tudja tölteni a mechanizmus által megkívánt szerepét. Mivel a /CCC/- és /CNC/-kelát-típusok - mint arra a IV.1.részben rámutattunk - szerkezeti adottságaiknál fogva mind egyszeres, mind kétszeres kondenzált rendszerekként is előállíthatók, az ilyen és egyben α -nitrogénatomot is tartalmazó kondenzált modellvegyületek szerkezete már elvileg lehetővé teszi a gyűrűzáródás bekövetkezését. Amennyiben az indukált nitréniumkationos gyűrűzárási elv tovább-általánosíthatónak bizonyul, még ismeretlen heteroaromás gyűrűrendszerek különböző sorozatainak előállítására nyílik kilátás.

2. Az N-H..N pszeudoaromás kelát-rendszerek ásványi sav hatására bekövetkező ciklizációját a /NCC/-típus BFNA-vegyületeinél tanulmányozva, a nafto-fenazin-képződés olyan protolitikus $S_{\text{E}}\text{i-N,C}$ mechanizmushoz jutottunk, melynél a belső elektrofil támadás képezi a sebesség-meghatározó elemi folyamatot. Ennek a mechanizmusnak az ismeretében értelmezni lehetett az /NCN/-típusból induló benzo-triazin-képződésnél a Jerchel és Woticky által tapasztalt anomáliás jelenségeket. Ismét számításba véve az N-H..N kelátok kombinációs szerkezeti lehetőségeit, egyenlőre a /CCC/-típusnál tapasztaltuk a várakozásnak megfelelő akridin-képződési reakció bekövetkezését. A pillératomokon aril-csoportokat tartalmazó többi kelát-típusra is kiterjesztve a protolitikus $S_{\text{E}}\text{i-N,C}$ típusu reakciókat, a fenazin, benzo-triazin- és akridin-képződésen túlmenően, lehetőség nyílik a kinolin, kinoxalin, kinazolin és benzo-tetrazin rendszerek új szintéziseire is.

3. A BFNA kelát-szerkezetére vonatkozó vizsgálatainknál /II.4.rész/ rámutattunk az N-H..N és az O-H..N kelát-rendszerek finomszerkezeti különbségeire. Míg a Burawoy által tanulmányozott α -benzol-azo- β -naftol, u.v. spektrumbeli sajátosságai alapján, tautomer egyensúlyt képez két határszerkezete között, addig az általunk vizsgált BFNA egységes rendszernek,

a határszerkezetek hibridjének mutatkozott.

A gyűrűzáródási reakció szempontjából ugyancsak alapvető különbség tapasztalható a két kelát-rendszer képviselői között: Szemben a BFNA ciklizációs hajlamával, sem az α -benzol-azo- β -naftol, sem az aril-azo-csoportján erős elektrontoló szubsztituenseket tartalmazó származékai, nem reagálnak a ciklodehidrogénezés körülményei között és változatlanul nyerhetők vissza. Még feltűnőbb ez a reaktivitásbeli különbség, ha az α -benzol-azo- β -naftolt az α -benzol-azo- β -naftil-aninnal hasonlítjuk össze, mely utóbbiról ugyancsak kimutattuk, hogy tribróm-fenol-brómmal a megfelelő ciklizált rendszerre alakítható. Eltekintve attól, hogy az α -benzol-azo- β -naftol N-H..N helyett O-H..N kelátot tartalmaz, szerkezete megegyezik az α -benzol-azo- β -naftil-aninnal és kielégíti a ciklodehidrogénezés bekövetkezésének a mechanizmus által meghatározott feltételeit.

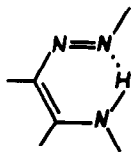
Tekintetbe véve, hogy az α -benzol-azo- β -naftolból formálisan levezethető oxa-diazolium-sónak az alap gyűrűrendszere, a β -naftox-diazol, mint stabilis vegyület /67/ ismeretes, nem következtethetünk arra, hogy a ciklizáció elmaradása a termék termodinamikai stabilitásának a hiányára vezethető vissza. Így, ha elméleti értelmezését keressük annak a ténynek, hogy miért csak a pszeudoaromás N-H..N kelátoknál megy végbe a ciklodehidrogénezés, akkor elsősorban a kétféle hidrogén-híd szerkezeti eltéréseit kell megvizsgálnunk.

Nem indokolja azonban a reakció elmaradását az O-H..N kelát-vegyület tautomer egyensúlya, mert mindkét tautomer szerkezete alkalmas a gyűrűzáródásra. Ezért a hidrogén-hidak sztereo sajátosságait kell számításba vennünk: Kézenfekvőnek látszik ugyanis, hogy a gyűrűzáródást az O-H..N híd esetében térbeli akadály, éppen a hidrogén-híd hidrogénatomja gátolja.

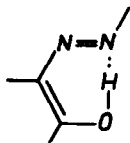
Mint Hunter /68/ a hidrogén-híd sztereokémiájával foglalkozó tanulmányában megállapítja, a karbonsav-dimerek hid-

jainál a hidrogén- és a pillér-atomok bizonyítottan kollineáris elrendezésűek, de a molekulán-belüli hidrogén-hidak "vegyértékszögéről" alig van hitelt érdemlő adatunk. Így a szalicilsavban - amint finomított Röntgen sugár diffrakciós vizsgálattal megállapították /69/ - a belső O-H..O kapcsolat vegyértékszöge 150° -nál nagyobbra becsülhető. Sajnos a belső O-H..N és N-H..N hidakra vonatkozólag nincsenek kísérleti értékek.

Saját vizsgálataink eredményeképpen az N-H..N kelátok ciklodehidrogénezési reakciójának a mechanizmusából arra kell következtetni, hogy az N-H..N hidnak határozott tompaszöveget kell alkotnia ahhoz, hogy a reakció bekövetkezessen. Ez a szög az ideális 120° -nál /LXXXV./ valószínűleg nagyobb, de jóval kisebb a kollineáris elrendeződés 180° -os szögénél, különben nem mehetne végbe a gyűrűzáródás belső elektrofil támadása.



LXXXV.



LXXXVI.

Az O-H..N hid esetében viszont a reakció elmaradásából azt a következtetést lehet levonni, hogy a vegyértékszögnek közelebb kell állnia a lineáris elhelyezkedésnek megfelelő 180° -hoz /LXXXVI./, mint a 120° -hoz. Ily módon az O-H..H hidnál a két pillératom közvetlen térbeli közeljutását a hidrogénatom mintegy szterikusan gátolja és ezáltal kizárja a ciklodehidrogénezés bekövetkezését.

A belső hidrogén-hidak ezen eltérő sztereo-sajátságainak a hipotézise összhangban van a hibrid-állapotok elméle-

tével /70/ és azzal a tapasztalati ténnyel, hogy az aminoszoport általában erősebb +T effektust okoz, mint a hidroxil- csoport /71/. Ezzel a feltevással lehet értelmezni azt a látszólagos ellenmondást, hogy az általában kisebb "kötés- erősségű"-nek tartott N-H..N hid esetében megy végbe és az erősebb O-H..N hidnál marad el a ciklodehidrogénezési reakció. Végül az N-H..N hidban, az O-H..N hidnál határozottabb tompaszögű elrendeződés teszi lehetővé, hogy a pillératomok között közvetlen π -elektron kölcsönhatás alakuljon ki - amint azt a kvantumkémiai számításaink II.5.rész b.esetében említettük - és ezáltal a pszeudoaromás N-H..N két- rendszer ne a határszerkezetek tautomer egyensúlyát képezze, hanem egységes vegyületként viselkedjék.

V . K I S É R L E T I R É S Z

Ad II.1.: A BFNA-típusú modell-vegyületek előállításai.

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin:

Az előállítást Zincke és Lawson /3/ eljárásának az alábbi módosításával végeztük: 2,0 g anilint 6 ml tömény sósav és 12 ml víz elegyében oldva 5°C alatt a szokásos módon 1,8 g nátriumnitrit és 6 ml vizes oldatával diazotáltunk. A diazonium-só oldatát, kevergetés közben 4,5 g N-fenil- β -naftilamin 100 ml alkohollal készült kb. 50°C-os, meleg oldatához öntöttük. A lehüléskor kivált vörös kristályos nyers-termék sulya 7,5 g. Háromszor átkristályosítva 10-szeres mennyiségű butanolból, a termelés 5,2 g; az o.p. 142°C, amely az irodalmi értékkel megegyezett.

$C_{22}H_{17}N_3$ /323,38/ Szám. N 13,00 % Talált N 13,02 %

α -Benzol-azo-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin:

2,0 g Anilint, a fenti eljárás szerint diazotálva, 4,0 g N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin 200 ml absz.alkohollal készült meleg oldatához öntöttünk, majd a kivált 7,5 g nyers-terméket háromszor átkristályosítottuk 17-szeres butanolból; 4,9 g. O.p. 155°C.

$C_{23}H_{19}N_3$ /337,406/ Szám. N 12,36 % Talált N 12,57 %

α -Benzol-azo-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin:

2,0 g Anilint, a fenti eljárás szerint diazotálva, 5,0 g N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin 40 ml absz.alkohollal készült meleg oldatához öntöttünk, majd a kivált 5,5 g nyers-terméket háromszor átkristályosítottuk 20-szoros butanolból; a termék sulya 4,2 g. O.p. 152°C.

$C_{22}H_{16}ClN_3$ /357,83/ Szám. N 11,75 % Talált N 11,86 %

α -Benzol-azo-N-/3,4-dimetil-fenil/- β -naftilamin:

a./ N-/3,4-dimetil-fenil/- β -naftilamin: 14,0 g β -naftolt és 16,0 g 3,4-dimetil-anilin-klórhidrátot 250°C-on másfél órán át összeemlesztve, a reakcióelegy 40 ml absz. alkohollal digerálva, a 17,2 g nyersterméket háromszor 75%-os alkoholból - 1,0 g-ra 50 ml-t használva - átkristályosítottuk; 13,0 g, o.p. 115°C.

$C_{18}H_{17}N$ /247,34/ Szám. N 5,67 % Talált N 5,64 %

b./ 1,0 g Anilint, a fenti eljárás szerint diazotálva, 2,5 g N-/3,4-dimetil-fenil/- β -naftilamin 50 ml absz.alkohollal készült meleg oldatához öntöttünk, és a kivált 2,5 g nyersterméket háromszor átkristályosítottuk 30-szoros alkoholból; a nyert anyag 1,9 g α -benzol-azo-N-/3,4-dimetil-fenil/- β -naftilamin, o.p. 109°C.

$C_{24}H_{21}N_3$ /351,43/ Szám. N 11,96 % Talált N 12,07 %

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

2,0 g p-Toluidint, a szokásos módszerrel diazotálva, 4,5 g N-fenil- β -naftilamin 100 ml alkohollal készült kb. 50°C-os oldatához öntöttünk és a kivált 6,4 g nyersterméket háromszor átkristályosítva 12-szeres butanolból, 3,5 g kristályos anyag keletkezett. O.p. 122°C.

$C_{23}H_{19}N_3$ /337,41/ Szám. N 12,46 % Talált N 12,37 %

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin:

2,2 g p-Toluidint, a szokásos módon diazotálva, 4,6 g N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin 100 ml alkohollal készült kb. 50°C-os meleg oldatához adtunk, majd a kivált 7,0 g nyersterméket háromszor átkristályosítva 8-szoros mennyiségű butanolból 3,7 g kristályos anyag keletkezett; o.p. 131°C.

$C_{24}H_{24}N_3$ /351,43/ Szám. N 11,96 % Talált N 12,20 %

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

1,3 g p-Klór-anilint, a szokásos módszerrel diazotálva, 2,2 g N-fenil- β -naftilamin 50 ml alkohollal készült kb. 50°C-os oldatához öntöttünk és a kivált 2,8 g nyersterméket háromszor átkristályosítva 60-szoros butanolból, 1,0 g kristályos anyag keletkezett; o.p. 140°C.

$C_{22}H_{16}ClN_3$ /357,83/ Szám. N 11,75 % Talált N 12,09 %

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin:

3,9 g p-Klór-anilint, a szokásos módszerrel diazotálva, 7,5 g N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin 60 ml absz.alkohollal készült kb. 50°C-os oldatához öntöttünk és a kivált 7,5 g nyersterméket háromszor, a 250 ml butanolból, átkristályosítva, 3,5 g kristályos anyag keletkezett; o.p. 137°C.

$C_{22}H_{15}ClN_3$ /392,28/ Szám. N 10,74 % Talált N 10,40 %

α -/p-Nitro-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

2,0 g p-Nitro-anilint, a szokásos módszerrel diazotálva, 3,0 g N-fenil- β -naftilamin 70 ml alkohollal készült kb. 50°C-os oldatához öntöttünk, majd a kivált 3,0 g nyersterméket háromszor átkristályosítottuk a 70 ml toluolt használva; az így nyert sötét ibolya 2,3 g súlyu anyag o.p.-ja 217°C.

$C_{22}H_{16}O_2$ /368,40/ Szám. N 15,27 % Talált N 15,26 %

α -/p-Nitro-benzol-azo/-N-/p-nitro-fenil/- β -naftilamin:

2,0 g p-Nitro-benzol-diazonium-fluoroberát 30 ml dioxán és 30 ml alkohol elegyével készített oldatát összeöntve 1,0 g N-/p-nitro-fenil/- β -naftilamin 50 ml dioxán és 30 ml alkohollal készült oldatával, a fokozatosan levált 0,8 g sötét ibolya kristályos nyersterméket két óra múlva leszivattuk. Háromszor kb. 20-szoros mennyiségű piridinből

átkristályosítva 0,4 g anyag keletkezett; o.p. 294-5°C.

$C_{22}H_{15}N_5O_4$ /413,40/ Szám. N 16,94 % Talált N 17,22 %

Ad II.2.: Fém-komplexek előállítása.

A BFNA-fém-komplexeinek o.p. értékei és analízis adatai az 1.táblázatban /7.old./ található.

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin kobalt/II/komplex:

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin butanolos oldatát /4,6 g, 300 ml-ben/ kobalt/II/acetát metanolos oldatával /2,5 g, 300 ml-ben/ elegyítve, azonnal erős színmélyülés figyelhető meg. Egy órán át visszacsepegő hűtő alatt forralva, fokozódó mértékben csillogó, fekete kristályok válnak le /2,8 g, o.p. 286°C/. Átkristályosítható háromszoros benzolban forrón oldva és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva.

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin

kobalt/II/komplex:

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin 50°C-os butanolos oldatát /3,5 g, 150 ml-ben/ elegyítve 50°C-os metanolos kobalt/II/acetát oldatával /1,3 g, 150 ml-ben/, azonnal barnás-fekete szín észlelhető és fekete, fényes kristályok válnak ki /2,5 g, o.p. magasabb mint 350°C/. Az anyag 400-szoros benzolban forralva feloldódik és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosodik.

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin

kobalt/II/komplex:

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin 50°C-os butanolos oldatát /3,9 g, 150 ml-ben/ elegyítve 50°C-os metanolos kobalt/II/acetát oldattal /1,25 g, 150 ml-ben/, majd fél órán át hűtő alatt forralva csillogó, zöldes-fekete kristályok válnak le /2,3 g, o.p. 318°C/. Az anyag

200-szoros mennyiségű benzollal forralva, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosítható.

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin nikkel/II/komplex:

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin butanolos oldatát /6,4 g, 300 ml-ben/ nikkel/II/acetát szűrt metanolos oldatával /2,5 g, 300 ml-ben/ visszacsepegő hűtő alatt egy órán át forralva, szürkés-zöld kristályok válnak le /3,9 g/. A nyersterméket tisztítás céljából forró acetonnal /200 ml/ kimosva, a maradék /3,1 g/ 260-szoros benzolból forrón feloldva és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva átkristályosítható.

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin
nikkel/II/komplex:

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin 50°C-os butanolos oldatát /3,5 g, 150 ml-ben/ 50°C-os metanolos nikkel/II/acetát oldattal /1,3 g, 150 ml-ben/ összeöntve, az oldat színe azonnal barnás-feketévé változott. Fél órán át hűtő alatt forralva, csillogó, barnás-fekete kristályok váltak ki /1,45 g, o.p. magasabb mint 350°C. Az anyag 500-szoros mennyiségű benzolban forralva feloldódik és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosodik.

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin
nikkel/II/komplex:

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin 50°C-os butanolos oldatát /3,9 g, 150 ml-ben/ elegyítve 50°C-os metanolos nikkel/II/acetát oldattal /1,25 g, 150 ml-ben/, az elegy fekete színűre változik. Fél órán át hűtő alatt forralva, a kivált zöldes-fekete kristályokat forrón szűrve izoláltuk /1,6 g, o.p. 317°C/. Az átkristályosítás 200-szoros benzolban forrón oldva, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva végezhető.

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin réz/II/komplex:

α -Benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin butanolos oldatát /7,8 g, 360 ml-ben/ összeöntve réz/II/acetát 50°C-os metanolos oldatával /4,5 g, 360 ml-ben/ azonnal észlelhető a vörös színmélyülés. Mintegy félórán át visszacsepegő hűtő alatt forralva, fokozódó mértékben vörös-fekete tús kristályok válnak ki /7,9 g, o.p. 258°C/. A rossz oldékonyság miatt az átkristályosítás csak 400-szoros mennyiségű benzolból forralva, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva végezhető el.

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin réz/II/komplex:

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-/p-metil-fenil/- β -naftilamin 50°C-os butanolos oldatát /3,5 g, 180 ml-ben/ 50°C-os metanolos réz/II/acetát oldattal /1,8 g, 180 ml-ben/ elegyítve, az oldat színe azonnal sötét-barnává változik. Fél órán át hűtő alatt forralva, csillogó, szürkés-kék kristályok válnak ki /2,7 g, o.p. 259°C/. A termék 200-szoros mennyiségű benzolban forralva feloldódik, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosítható át.

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin

α -/p-Klór-benzol-azo/-N-/p-klór-fenil/- β -naftilamin 50°C-os butanolos oldatát /3,9 g, 180 ml-ben/ réz/II/acetát 50°C-os vizes-metanolos oldatával /1,1 g, 40 ml viz + 100 ml metanolban/ elegyítve, azonnal barnás-fekete kristályok válnak ki. 10 percig hűtő alatt forralva, a kiválás valamelyest fokozódik /4,1g, o.p. 273°C/. Az anyag 200-szoros mennyiségű benzolban forralva feloldódik, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva átkristályosítható.

Kinetikus mérések:

A fém-kelátok ecetsav hatására bekövetkező reakciójának nyomon követése Pulfrich-fotókéféterrel történt.

A fém-komplexek 10^{-4} mólos benzolos oldatához azonos térfogatú benzolos jégecet adva, adott időpontokban /S57-es szűrőn, 2 cm-es küvettában, 18°C -on/ mértük az extinkció időbeli változását. Réz-komplexek esetében 10^{-2} mólos, nikkel és kobalt komplexnél mólos jégecet szükséges az azonos nagyságrendű, jól mérhető sebességek eléréséhez.

Mivel a vizsgált koncentráció tartományban a Beer-féle törvény szigorúan érvényesnek bizonyult, a mért adatokból grafikusan lehetett meghatározni a reakció-félideket. Valamennyi komplex ilyen módszerrel megállapított félideit a 24.táblázat tartalmazza, feltüntetve egyben a bontáshoz alkalmazott ecetsav és a komplex mólarányát is.

24.táblázat.

	$\text{Co}/\text{BFNA}/_2$	$\text{Ni}/\text{BFNA}/_2$	$\text{Cu}/\text{BFNA}/_2$
$\text{M}/\text{BFNA}/_2:\text{AcOH}$	$1:10^4$	$1:10^4$	$1:10^2$
$\text{Q}=\text{R} = \text{H}$	3,15 perc	2,10 perc	0,50 perc
$\text{Q}=\text{R} = \text{CH}_3$	2,10 "	1,80 "	0,20 "
$\text{Q}=\text{R} = \text{Cl}$	3,55 "	3,00 "	0,95 "

A reakciórend meghatározására a viszonylag legnagyobb sebességgel reagáló, metil-csoportokkal helyettesített $\text{Cu}/\text{BFNA}/_2$ komplex / $\text{Q}=\text{R}=\text{CH}_3$ / bizonyult alkalmasnak. E vegyület már 2-szeres savfelesleg mellett mérhető sebességgel bomlik. A másodrend sebességi állandójának formulájával számított értékeket a 25.táblázat foglalja össze:

25. táblázat.

idő/min/	k/mól ⁻¹ .l.min ⁻¹ /
1	976
2	696
3	818
5	680
10	692
közép.ért.	732

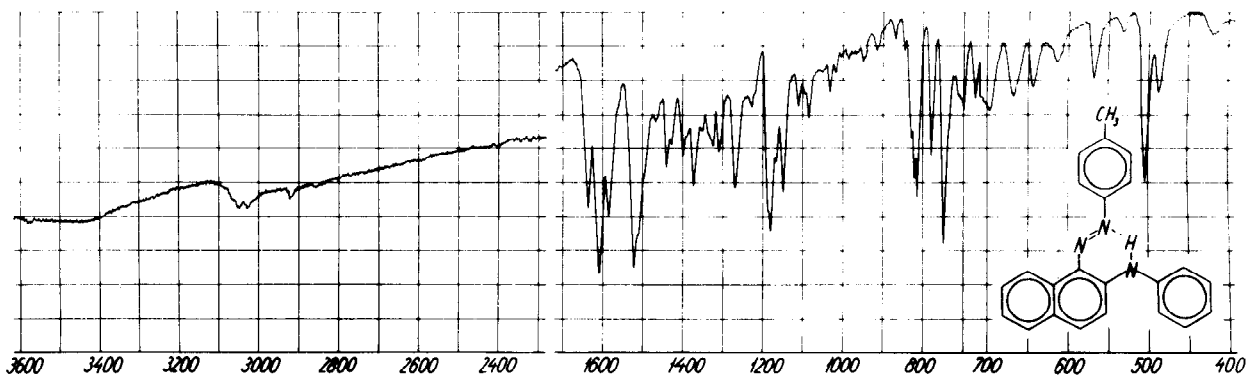
A sebességi állandók középértéke /732 mól⁻¹.l.min⁻¹/ elég jól egyezik a 100-szoros savfelesleggel végbemenő bomlás félidejéből /24. táblázat/ számított állandóval /696 mól⁻¹.l.min⁻¹/. Valamennyi kísérletileg talált félidejből /24. táblázat/ kiszámítva a másodrend sebességi állandóit, az így nyert és összehasonlításra alkalmas adatokat a 2. táblázat /9. old./ tartalmazza.

A Charrier /7/ módszerével előállított α -benzol-azo- β -naftol-fén-kelátok bomlásának - hasonló módon megállapított - sebességi állandóit a 3. táblázat /10. old./ foglalja össze.

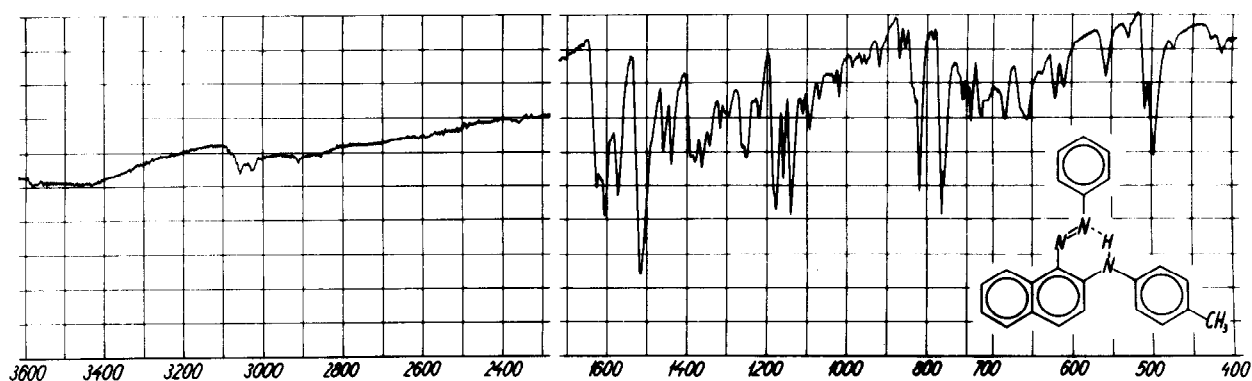
Ad II.3.: A BFNA-vegyületek infravörös spektrumai.

A vizsgálandó anyagok kb. 1 mg mennyiségét 1 g KBr-dal prés-pasztillává alakítva, a felvételeket Unicam SP 200 és Zeiss UR 10 spektrofotométerekkel készítettük.

A szubsztituálatlan BFNA és a deutérium-hidat tartalmazó vegyület spektrumait az 1. ill. 2. ábra /12. old./, a nitrogén-pillérek aril-csoportjain alternative metil-csoporttal szubsztituált származékok spektrumait a 12. és 13. ábra mutatja be:



12. ábra



13. ábra

A BFNA vegyületek - annak ellenére, hogy N-H csoportot tartalmaznak - leszámítva az aromás C-H vegyértékrezgés 3060 cm^{-1} körüli sávjait, a $3500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ intervallumban nem abszorbeálnak; azaz az N-H vegyértékrezgés nem észlelhető az erős kelációs rögzítettség folytán. Az N-H deformációs rezgést viszont a szubsztituátatlan vegyületnél 1576 cm^{-1} , a $\text{Q}=\text{CH}_3$, $\text{R}=\text{H}$ esetében 1582 cm^{-1} , $\text{Q}=\text{H}$, $\text{R}=\text{CH}_3$ esetében 1572 cm^{-1} hullémszámoknál találtuk.

Ad II.4.: A BFNA-vegyületek u.v. spektrumai.

A BFNA-vegyületek u.v. spektrumait Beckmann DU spektrofotométerrel vettük fel.

A szubsztituátlan alapvegyület etanolban, benzolban és ecetsavban talált $\log I_0/I$ értékeit $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mól/l és $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mól/l koncentrációk és $d = 1,00$ cm rétegvastagság alkalmazásával, a 26. táblázat foglalja össze, míg a megfelelő görbéket a 3. ábra /16. old./ mutatja be. 26. táblázat.

λ (m μ)	c	$\log I_0/I$		
		Etanol	Benzol	Ecetsav
380	c_1	0,600	0,673	0,572
390		0,390	0,418	0,380
400		0,378	0,357	0,385
410		0,523	0,462	0,497
420		0,730	0,635	0,680
430	c_2	0,481	0,415	0,417
440		0,582	0,530	0,511
450		0,657	0,612	0,569
460		0,710	0,660	0,610
470		0,766	0,729	0,650
480		0,782	0,761	0,671
490		0,778	0,780	0,670
500		0,714	0,758	0,621
510		0,582	0,658	0,509
520		0,398	0,478	0,368
530	c_1	0,479	0,609	0,440
540		0,256	0,345	0,254
550		0,125	0,170	0,146
560		0,056	0,085	0,086
570		0,029	0,037	0,055

A $Q = CH_3$, $R = H$; $Q = H$, $R = CH_3$; $Q = R = CH_3$;
 $Q = Cl$, $R = H$ és $Q = H$, $R = Cl$ származékok hasonló oldósze-
rekben mért adatai és az abszorpciós görbék a /22/, valamint
a /24.b/ alatt idézett közleményekben találhatók.

Ad II.5.: Kvantunkémiai közelítések.

A kelát-rendszer-modellek delokalizált π -elektronjainak
össz- π -elektron energiáit a

$$E_{\pi} = 2 \sum_{i=1}^{n^x} e_i$$

kifejezés segítségével számítottuk, ahol e_i a különböző MO
energiákat jelenti és az összegezést a legfelső $/n^x/$ MO-ig
kell kiterjeszteni. Az e_i MO-energiákat az egyszerű LCAO MO
segítségével határoztuk meg, melynél az átfedési integráló-
kat explicite nem vettük figyelembe /Hückel-féle közelítés/.
Az egyes rendszerek megfelelő Hückel-matrixait felírva, azok
sajátértékei szolgáltatották az e_i MO-energiákat. A matrixok
sajátérték-feladatainak megoldásait a Központi Statisztikai
Hivatal Ural-I elektronikus számítógépén végeztük.

Bővebb részletek a /25/ alatt idézett közleményben
találhatók.

Ad III.1 és 2.: Ciklodehidrogénező reagensek előállítása

és reakcióik.

Az N-klór-szukcinimidet Tschermiac /72/, az N-bróm-
szukcinimidet Ziegler /35/ előírata szerint állítottuk elő.

Tribrom-fenol-bróm:

A tribrom-fenol-bróm előállítását Kastle és Loevenhart
/40/ régi eljárásának alábbi módosításával végeztük:

17 g Brómot 1 liter kb. 50°C-os vízben oldva, keverés közben 10 percen belül hozzácsurgatjuk 2 g fenol 50 ml vízzel készült oldatát; félórás keverés után a kivált sárga kristályos anyagot leszivatva, majd vízzel mosva, exszikkátorban - szivatás nélkül - foszforpermetoxid felett szárítva, széntetrakloridból átkristályosítjuk; a kivált anyagot nyomban újra kristályosítva, a termelés 4,1 g, o.p. 146-148°C. A jodometriásan meghatározott aktív bróm-tartalom 90-96%-között változik. A termék jégszekrényben korlátlan ideig eltartható.

Ciklohexén brómozása tribróm-fenol-brómmal:

82 g Tribróm-fenol-brómhhoz 364 g ciklohexént adtunk és visszacsépező hűtő alkalmazása mellett enyhe forrásba hoztuk az elegyet. A tribróm-fenol-bróm rövidesen sárgás színnel feloldódott, majd az oldat színe lassan megsötétedett. Időről időre megvizsgáltuk az elegy aktív bróm-tartalmát: Két és fél órai forralás után a megsavanyított káliumjodidos keményített papír, a reakcióeleggyel megcseppentve, már nem jelzett aktív brómot. A reakcióelegyet desztillációnak vetve alá, először atmoszférikus nyomáson, majd 50-60 Hg mm-es vákuumon, átment a ciklohexén-felesleg /324 g/. A maradék lassan megdermedt szürkés-kristályos tömeggé, melyet erősen leszivatva, kristályos anyaghoz és sötét színű-folyadékhoz jutottunk. Ez utóbbit 4 Hg mm-es vákuum alkalmazása közben frakcionáltuk:

1. Frakció: 43-50°C; 13,6 g /42%/ 3-bróm-ciklohexén-1,
 $n_D^{21} = 1,5210$. /Irodalmi $n_D^{20} = 1,5230$ /.
2. Frakció: 55-60°C; 1,3 g /3,6%/ 2-bróm-ciklohexanon-1,
 $n_D^{21} = 1,5061$. /Irodalmi $n_D^{25} = 1,5085$ /.
3. Frakció: 76-80°C; 3,4 g /14%/ 1,2-dibróm-ciklohexán,
 $n_D^{21} = 1,5504$. /Irodalmi $n_D^{25} = 1,5505$

$C_6H_{10}Br_2$ /241,98/ Szám. Br 66,05 % Talált Br 66,85 %

4. Maradék: 80° felett szublimál; sötétszínű kristályos anyag: o.p. $85^\circ C$ /nem éles/, azonos a fentebbi maradékkal és tribróm-fenollal /o.p. $96^\circ C$ / nem ad depressziót.

Acetanilid brómozása:

1. Tribrom-fenol-brómmal:

4,5 g Acetanilidet és 13,6 g tribrom-fenol-brómot 50 ml széntetrakloridban forraltunk, míg a káliumjodidos keményítő próba már nem jelzett aktív brómot /35 perc/. Közben kb. 10 perc után növekvő mennyiségben fehér csapadék vált ki. A csapadékot szűrve, szárítva 8,1 g nyersterméket kaptunk; termelés kb. kvantitatív. 80 ml 50%-os forró alkoholból kétszer átkristályosítva: 4,7 g /67%/ p-bróm-acetanilid. O.p. $168^\circ C$.

2. Buu-Hoi /38/ szerint N-bróm-szukcinimiddel:

4,0 g Acetanilidet és 4,7 g N-bróm-szukcinimidet 30 ml széntetrakloridban forraltunk, míg a káliumjodidos keményítő próba már nem jelzett aktív brómot /160 perc/. Közben kb. 90 perc után növekvő mennyiségben fehér csapadék vált le. A csapadékot szűrve, szárítva 8,4 g nyersterméket kaptunk; termelés kb. kvantitatív. A nyersterméket 100 ml 40%-os alkoholból átkristályosítva kaptunk 4,8 g /76%/ p-bróm-acetanilidet. O.p. $168^\circ C$.

1,2-Difenil-nafto-triazolium-só képződési sebességének

összehasonlítása:

Külön-külön elkészítve 0,42 g tribrom-fenol-bróm és 0,18 g N-bróm-szukcinimidnek 20 ml ecetészteres oldatát, a reagens oldatokhoz egyidőben 20-20 ml törzsolódatot adtunk 0,32 g α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin 50 ml ecetészterrel készült oldatából. Ily módon 1 mól színes anyagra 2,5 mól

reagens jutott, míg az eredeti színes oldat 10 ml-e összehasonlítás céljából rendelkezésre állt. Megfigyeltük az elszíntelenedés időpontját:

1. A tribróm-fenol-bróm reagens esetében: 1 percen belül észlelhető színváltozás; 1,5 percen belül az eredeti szín eltűnik. Lassan halványsárga kristályos anyag válik ki.

2. N-bróm-szukcinimid reagens esetében: 2 óra múlva kezd elszíntelenedni, 2,5 óra múlva válik világossá az oldat és indul meg a kristálykiválás.

A kristályosan kiváló sárga anyagok 1,2-difenil-naftotriazolium-só jellegét igazolta, hogy lugos közegben aszkorbinsav hatására vörös színezékké / α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin/ voltak visszaalakíthatók.

2,3,5-Trifenil-tetrazolium-só képződési sebességének

összehasonlítása:

A trifenil-formazán előállítását Wislicenius /73/ előírása szerint készítettük.

1,50 g Trifenil-formazán 180 ml ecetészterrel képezett törzsoldatából 30-30 ml-t használtunk fel a reakcióhoz. Különkülön elkészítettük a reagensek ezredmól anyagmennyiségének 50 ml ecetészterrel képezett oldatát. Ilyen módon az egyes reagensek 1,2 mól feleslegben voltak jelen. Megfigyeltük az elszíntelenedés időpontját:

1. N-klór-szukcinimid esetében: 1 órán belül nincs észlelhető változás, csak 24 óra múlva figyelhető meg a színeltűnés.

2. N-bróm-szukcinimid esetében: 30 perc múlva észlelhető változás, 60 perc múlva színeltűnés.

3. Tribróm-fenol-bróm esetében: 1/2 percen belül észlelhető változás, 2 percen belül teljes színeltűnés. /N-bróm-szukcinimidből 12-szeres mól-felesleg volt szükséges 2 percen

belüli teljes színeltűnéshez/.

Az elszintelnített oldatok, valamint a kicsapódó kristályos anyagok tetrazolium-só tartalmát - lugos közegben aszkorbinsavval - a színes formazánná történő visszaalakulással igazoltuk.

1,2-Diaril-nafto-triazolium-sók általános előállítás:

0,02 Mól tribróm-fenol-bróm 30 ml benzollal készült oldatához szobahőfokon hozzáadtunk 0,01 mól BFNA-t /vagy Q, R-helyettesített származékát/; mintegy 5 percig tartó keverés alatt a sötétszínű oldat kisárgult és sárgás-fehér kristálytömeg vált le. Ehhez 10 ml acetont adva 5 percig forraltuk, majd a leszivatott anyagot kloroform-etanol 4:1 arányú keverékében /10-30 ml/ oldva, szűrtük és kb. 60 ml éterrel a fehér terméket kicsaptuk. Az átkristályosítást hasonló módon végezve, a termelés átlagosan 80-90% között változott. Az 1,2-difenil-nafto-triazolium-bromid, valamint különböző /Q, R/ helyettesített származékainak o.p. és termelési adatait a 8.táblázat /28.old./ foglalja össze.

Ad III.3.: A ciklodehidrogénezés kinetikája.

Az α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin és a szubsztituált származékok tribróm-fenol-bróm hatására végbemenő színeltűnéssel kapcsolatos ciklodehidrogénezési reakcióját Pulfrich-fotométerrel követtük nyomon.

A BFNA-vegyületek 10^{-3} mólus benzolos oldatához 1/5 térfogatu 10^{-2} mólus benzolos tribróm-fenol-bróm oldatot adva, a reakcióelegy kezdeti koncentrációi az 1:2 mólaránynak felelnek meg, azaz $A = 0,83 \cdot 10^{-3}$ mól/l ill. $B = 1,66 \cdot 10^{-3}$ mól/l. Különböző időpontokban mértük az E extinkció változását, 24°C -on, S53-as szűrőt és 0,5 cm-es küvétét alkalmazva. A moláris extinkciós koeficiensst meghatározva, annak

ismeretében számítottuk ki a reakcióelegy BFNA-koncentrációját /A-x/ a különböző t időpontokban, majd ebből a kinetikus másodrendű

$$kt = \frac{1}{B-A} \ln \frac{A/B-x/}{B/A-x/}$$

formulával a sebességi állandókat.

Az eljárást a BFNA esetében $\gamma = 4,04 \cdot 10^3$ a mért t idő és E extinkció értékek feltüntetésével a 27.táblázat mutatja be:

27.táblázat.

t	E =	A-x	k
sec	$\log I_0/I$	10^{-3} m.l ⁻¹	m ⁻¹ .l.sec ⁻¹
0	1,68	0,85	-
15	1,40	0,69	8,3
30	1,15	0,57	8,3
45	0,90	0,45	9,8
60	0,70	0,35	10,7
90	0,50	0,25	10,2
120	0,37	0,18	10,4
150	0,32	0,16	8,5
180	0,26	0,13	8,6
közép.ért. =			9,6

A hasonló módon meghatározott sebességi állandókat a BFNA-helyettesített származékai esetében a 10.táblázat /30.old./ foglalja össze. A BFNA és N-bróm-szukcinimid reakciójának sebességi állandóját a 9.táblázat /30.old./ tartalmazza.

Ad III.4.: Nafto-benazin-származékok előállítása.

Jóllehet a pontos megnevezés benzo/a/fenazin, a "nafto-fenazin" elnevezést - mely az alapvegyület első előállítóitól Zincke és Lawson /3/-tól származik - jelenleg is használják.

2,0 g BFNA-vegyületet 10 ml jégcet és 3 ml cc.sósav elegyében 1/2 órán át forralva, majd 30 ml vízre öntve, sárga tük alakjában, csaknem kvantitatively kiválik a nafto-fenazin-származék. 100-szoros mennyiségű metanolból kétszer átkristályosítva, analitikailag tiszta terméket nyertünk.

Az előállított származékok o.p., termelési és analitikai adatait a 11.táblázat /34.old/ tartalmazza.

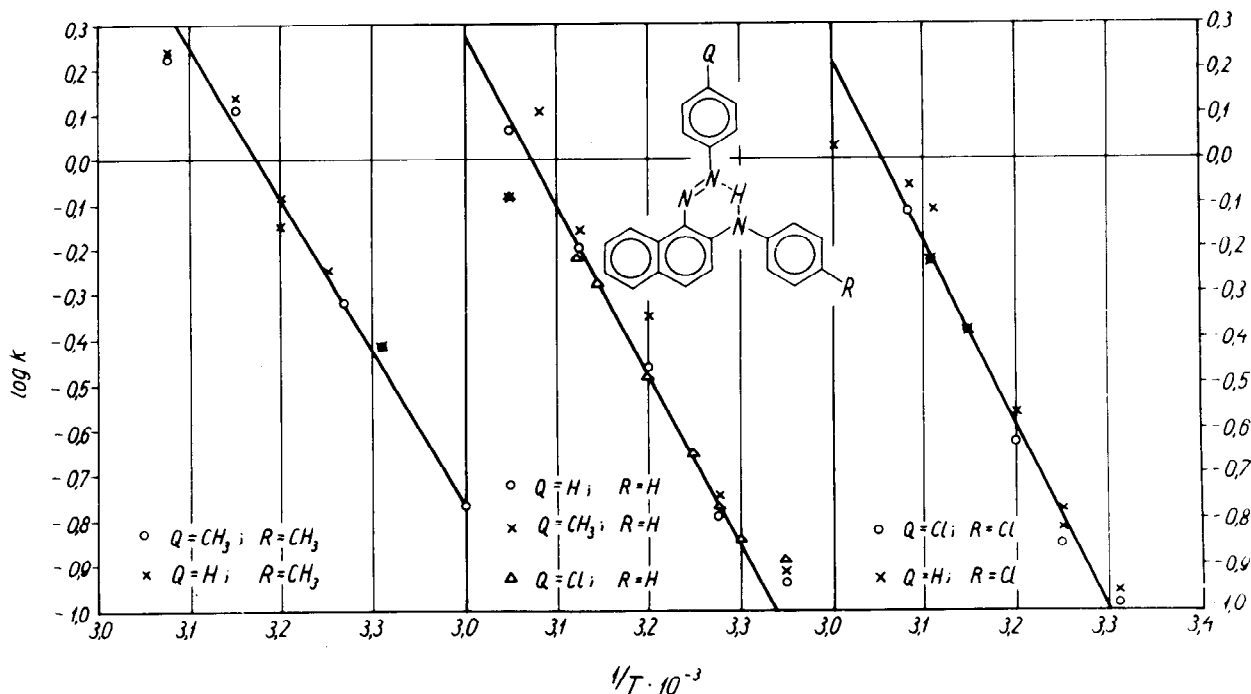
Nafto-fenazin-képződés kinetikus vizsgálata:

Az α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin és szubsztituált származékainak sav hatására bekövetkező nafto-fenazin-átrendeződési reakcióját Pulfrich-fotométerrel követtük nyomon. A háromszorosan átkristályosított, analitikailag tiszta modell-vegyületek 10^{-3} mólos etilacetátos oldatát 10-szeres térfogatu /4:1 térfogatarányu/ jégcetes sósav elegyéhez pipettázva, adott időpontokban és adott hőmérsékleten fotométerrel mértük az extinkció változását, S57-es szűrőt és 0,5 cm-es küvettát alkalmazva. A szubsztituátlan modell-vegyület 26°C , 32°C és 40°C -on végrehajtott reakciójának különböző időpontokban mért extinkcióváltozását a 28.táblázat foglalja össze. A táblázat feltünteti egyben a kinetikus elsőrendű $kt = 2,3 \log E_0/E$ egyenlete alapján számított sebességi állandókat is, míg az 5.ábra /31.old./ grafikusan ábrázolja az eredményeket.

28. táblázat.

t idő /min/	26°C		32°C		40°C	
	E	k	E	k	E	k
0	0,47	-	0,42	-	0,40	-
0,5	0,44	0,122	0,39	0,147	0,33	0,385
1	0,42	0,113	0,36	0,152	0,28	0,356
1,5	-	-	0,33	0,161	0,24	0,340
2	0,37	0,120	0,30	0,167	0,20	0,347
2,5	-	-	0,28	0,162	0,16	0,366
3	0,35	0,098	0,26	0,160	0,14	0,350
3,5	-	-	0,23	0,172	-	-
4	0,29	0,121	0,22	0,162	-	-
5	0,27	0,111	0,18	0,169	-	-
6	0,24	0,112	0,15	0,172	-	-
8	0,21	0,101	-	-	-	-
k min^{-1}	0,113 ± 0,008		0,162 ± 0,006		0,357 ± 0,012	

A többi modell-vegyület különböző hőmérsékleten végrehajtott reakciójának hasonló módszerrel megállapított sebességi állandói, ill. azok logaritmusai a reciprok absz. hőfok függvényeként ábrázolva a 14. ábrán feltüntetett Arrhenius-diagrammokat szolgáltatják. Az elméleti rész 12. és 13. táblázatának /37. és 38. old./ 40°C-ra, ill. 22°C-ra vonatkoztatott adatait ezeknek az Arrhenius-diagrammoknak az alapján állítottuk össze.



14. ábra

Ad III.5.: A ciklohexidrogénezés deutérium-izotop effektusa.

Deutérium-hidat tartalmazó BFNA előállítása:

4,0 g Difenil-nafto-triazolium-bromid 180 ml forró nehézvizes oldatához részletekben hozzáadva 6,0 g vizm. nátrium-ditionitot, azonnal élénkvrös színeződés lép fel. Lehűléskor sötét-vörös kristályok válnak ki. Leszivatva és nehézvizzel többször átmosva, majd vákuumexszikkátorban foszforpentoxid felett szárítva a nyers azo-vegyület 3,1 g /96%/; o.p. 141°C. Vizmentes ciklohexánból /50 ml/ átkristályosítva a tiszta α -benzol-azo-N-deutero-N-fenil- β -naftilamin termék sulya: 2,4 g; o.p. 142-3°C. Az átkristályosítást

megismételve az olvadáspont már nem emelkedik.

$C_{22}H_{16}DN$ /324,39/ Szám. N 12,95 % D_2O 6,49 %

Talált N 12,90 % D_2O 6,43 %

A kinetikus deutérium-izotóp effektus meghatározása:

α -Benzol-azo-N-deutero-N-fenil- β -naftilamin és α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin tribróm-fenol-bróm hatására, benzolos oldatban végbemenő ciklodehidrogénezési reakciójának félidőit Pulfrich-fotométerrel mérve, megállapítottuk a sebességi állandók arányát három különböző hőmérsékleten, 10^{-3} és 10^{-4} mól/l koncentrációkat alkalmazva.

29. táblázat.

t °C	konc. mól/l	k_H/k_D
23	10^{-3}	1,37
27	10^{-3}	1,44
27	10^{-4}	1,34
32	10^{-3}	1,25
32	10^{-4}	1,44

közép.ért. = $1,4 \pm 0,1$

Ad III.6.: Különböző pozíciókban metil- ill. hidroxil-csoportokat tartalmazó BFNA-származékok előállítására és ciklodehidrogénezése.

α -o-Metil-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

2,0 g o-Toluidint, a szokásos módszerrel diazotálva, 4,5 g N-fenil- β -naftilamin 100 ml alkohollal készült kb. 50°C-os oldatához adva és a kivált 5,6 g nyersterméket háromszor 12-szeres butanolból átkristályosítva 4,5 g vörös

kristályos anyag keletkezett. O.p. 150°C.

$C_{23}H_{19}N_3$ /336,41/ Szám. N 12,46 % Talált N 12,58 %

α -/m-Metil-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

2,0 g m-Toluidint diazotálva, 4,5 g N-fenil- β -naftilamin 100 ml alkohollal készült kb. 50°C-os oldatához adva és a kivált 6,2 g nyersterméket háromszor 12-szeres butanolból átkristályosítva 3,2 g vörös kristályos anyag keletkezett. O.p. 123°C.

$C_{23}H_{19}N_3$ /337,41/ Szám. N 12,45 % Talált N 12,48 %

α -/p-Metil-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

Az előállítást a 83. oldalon irtuk le.

α -/o-Hidroxi-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

5,5 g o-Amino-fenolt diazotálva, és a diazo-oldatot 11 g N-fenil- β -naftilamin 200 ml alkohollal készült 50°C-os oldatához öntve, a kivált 16,0 g nyersterméket háromszor 20-szoros butanolból átkristályosítva 8,1 g vörös, kristályos anyag keletkezett. O.p. 156°C.

$C_{22}H_{17}N_3O$ /339,40/ Szám. N 12,38 % Talált N 12,42 %

α -/p-Hidroxi-benzol-azo/-N-fenil- β -naftilamin:

7,3 g p-Amino-fenol-hidroklorid diazotált oldatát 11,0 g N-fenil- β -naftilamin 200 ml alkohollal készült 50°C-os oldatával elegyítve, mélyvörös szín lép fel; vízre öntve, a kivált 13,5 g amorf nyersterméket, szárítás után 600 ml ligroinból kristályosítva 6,7 g vörös kristályos anyag keletkezett, o.p. 143°C. Kb. 100-szoros ligroinból háromszor átkristályosítva, az o.p. 145°C.

$C_{22}H_{17}N_3O$ /339,40/ Szám. N 12,38 Talált N 12,28 %

Kinetikus mérések:

A tribróm-fenol-brómos ciklodehidrogénezési reakció kinetikus vizsgálatát ezuttal VSU-fotométerrel a már leírt módon /96.old./ végeztük. A benzolos oldatban, 24°C-on lezajló reakciók felezési időiből számított sebességi állandókat az o-metil, m-metil és p-metil-származékok esetében a 14.táblázat /46.old./, a hidroxici-csoportot tartalmazó BFNA-vegyületek esetében a 15.táblázat /48.old./ tartalmazza.

Ad IV.1. és 2.: Az új típusok modelljeinek szintézise és szerkezetvizsgálata.

Malon-dialdehid-bisz-/p-metoxi/-anil /LXII/; "p-anizidino-akrolein-p-metoxi-anil":

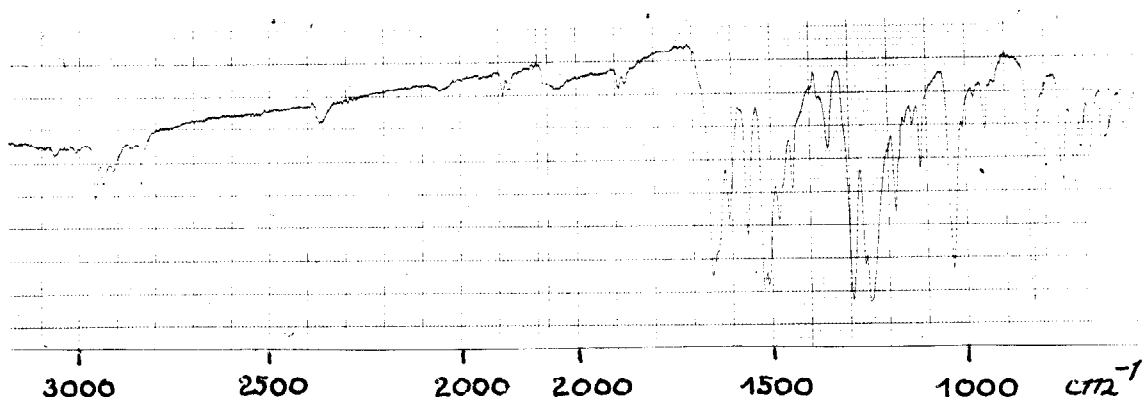
Külső jeges hűtés és állandó keverés közben 1,5 g frissen készített, száraz propargil-aldehidet /57/ 15 ml 80%-os metanolban oldva, 10,3 g p-anizidin, 8 ml jégcetet és 20 ml víz elegyéhez csepegtetünk; kb. 15 perc múlva olajos kiválás indul meg, mely fokozatosan sárga tömeggé szilárdul. A kivált 4,9 g /o.p. 95-105°C/ nyersterméket 500 ml 10%-os alkoholban melegedéssel feloldva, feles konc. ammonia hatására, a lehüléskor kicsapódó anyagot 90 ml acetonnitrilből átkristályosítva, 2,3 g sárga, lemezes kristályos anyag keletkezett. O.p. 192°C.

$C_{17}H_{18}N_2O_2$ /282,35/ Szám. OCH_3 21,95 %
Talált OCH_3 22,20 %

Hidroklorid: 1,0 g Malon-dialdehid-bisz-/p-metoxi/anilt 20 ml 30%-os ecetsavban melegedéssel feloldva és azonos térfogatú konc. sósavval elegyítve, lehüléskor sárga tús

kristályok /0,80 g/ váltak ki; 150 ml acetonitrilből át-kristályosítva 0,6 g hidroklorid vált ki. O.p. 247°C.

$C_{17}H_{19}ClN_2O_2$ /318,82/ Szám. OCH_3 19,47 % Cl 11,12 %
Talált OCH_3 19,42 % Cl 10,88 %



15.ábra

Infravörös spektrum /15.ábra/:

A szabad bázis IR-spektrumában észlelhető jellemző sávok: 2960 cm^{-1} /közepes/, 2840 cm^{-1} /közepes/, 1650 cm^{-1} /erős/. Az első két sáv a metilén-csoport aszimmetrikus ill. szimmetrikus vegyértékrezgésétől, az erős sáv a C=N kötés vegyértékrezgésétől származik. Ezek alapján a vegyület kétszeres Schiff-bázis-szerkezetű és nem tartalmaz ke-látciklust.

o-Anilino-benzál-p-anizidin /LXVI/:

0,8 g o-Anilino-benzaldehidet /59/ és 0,5 g p-anizidint 5 ml alkoholban 2 órán át visszacsepegő hűtő alkalmazása mellett forralva, már félóra múlva a visszacsepegő alkohol sárgaszínűvé vált. Óvatosan lehajtva az oldószert, a visszamaradó olajat 30 ml forró metanolban oldva, 3 ml forró viz

hozzáadása után, lehüléskor lassan 0,86 g /72%/ világos sárga lemezes kristályos anyag vált ki. o.p. 63°C.

$C_{20}H_{18}N_2O$ /302,38/ Szám. N 9,29 % OCH_3 10,26 %
Talált N 9,51 % OCH_3 10,40 %

Infravörös spektrum /6.ábra, 6l. old./ bizonyítja a kelát-szerkezetet.

Reakció sósavval /akridin-képződés/: 0,36 g o-anilino-benzal-p-anizidin 12 ml alkohollal és 5 ml ecetészterrel képezett sárgaszínű oldatához 3 ml 10%-os alkoholos sósavat adva, azonnal sötétvörös szineződés lép fel, mely félórán belül, szobahőmérsékleten, ismét eltűnik. 100 ml éter hozzáadására 0,41 g tús kristályos anyag csapódik ki, mely anizidin-hidroklorid és akridin-hidroklorid keverékéből áll; o.p. 155-196°C.

A kristályos keverék alkoholos oldatából kvalitatív Langer /74/ módszerével mutattuk ki az akridint; kálium jodomerkurát-oldat hatására az akridin-komplex csapadékosan leválik.

Preparatív 0,2 g keverék 8 ml vizes oldatához 1/2 ml 60%-os perklórsavat adva, a levált perklorátot kétszer vízből, majd jégecetből átkristályosítva 0,1 g sárga, zöldesen fluoreszkáló kristályos akridin-perklorátot nyertünk. o.p. 249-50°C. A só analízise metoxi-tartalmat már nem jelzett.

Ad IV.3.: A ciklodehidrogénezés vizsgálata az egyes

kelát-típusoknál.

o-Anilino-benzal-p-anizidin reakciója tribrom-fenol-brómmal:

a./ 0,30 g o-Anizidino-benzal-p-anizidint 30 ml ecetészterrel és 1,2 g tribrom-fenol-bróm 90 ml ecetészterrel ké-

pezett oldatát összeöntve, változás nem észlelhető. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten tartva, 2 majd 6 óra múltán feldolgozva, az ismételt kísérletek során éterben oldhatatlan termék nem keletkezett.

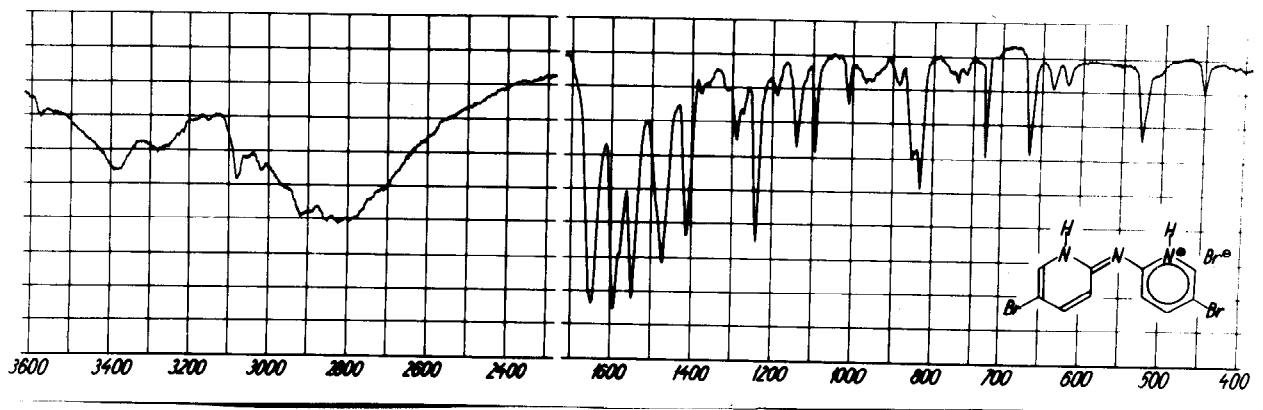
b./ Az előző kísérletet ismételve és a reakcióelegyet 2 órán át 60°C-on tartva, az oldószer beszűkitése után, éter hatására 0,06 g fehér kristályos anyag vált le. A terméket jégcetből átkristályosítva, az o.p. 225-28°C; autentikus anizidin-hidrobromiddal /o.p. 228°/ az anyag depressziót nem adott.

Di- α -piridil-amin reakciója tribróm-fenol-brómmal:

Di-2-/5-bróm-piridil/-amin hidrobromid /LXXX/.

1,7 g Di- α -piridil-amin /62/ 20 ml ecetészterrel és 8,2 g tribróm-fenol-bróm 350 ml ecetészterrel készült oldatát szobahőmérsékleten összeöntve, változás nem észlelhető. A reakcióelegyet 3 órán át 60°C-on tartva, fokozatosan du-suló kristálykiválás indul meg; ez az éterben nem oldódó 1,3 g /32%/ termék di-2-/5-bróm-piridil/-amin-hidrobromid-nak bizonyult. O.p. 258-60°C, 30-szeres butanolból kétszer átkristályosítva, 0,7 g; o.p. 259-61°C.

$C_{10}H_8Br_3N_3$ /409,95/ Szám. Br \ominus 19,49 Br 55,85 N 10,25 %
Talált Br \ominus 19,10 Br 55,47 N 10,17 %



16. ábra

Infravörös spektrum /16.ábra/:

Jellemző sávok: 3400 cm^{-1} körül /diffúz, széles/ az intermolekuláris kapcsolatban lévő N-H vegyértékrezgéstől származik; 1650 cm^{-1} /erős/ a C = N vegyértékrezgéstől ered; 830 cm^{-1} /erős/ az 5-helyzetben bromozott piridíngyűrű jelenlétére utal.

Ad IV.4.: 1- α -Piridil/-3-aril-triazének előállítása.

1- α -Piridil/-3-fenil-triazén /LXXIX/:

5,0 g Anilint a szokásos módon diazotálva, a reakcióelegyhez 5,0 g α -amino-piridin 20 ml vízzel készített oldatát adtuk, majd állandó keverés közben, a hőmérsékletet -5°C alatt tartva, fokozatosan adagolt 25 g nátrium-hidrokarbonáttal telítettük az oldatot, míg a pH 7-8 közé nem állt be. Ekkor megindult a sárgás-barna triazén csapadékos leválása. A hőfokot továbbra is -5°C alatt tartva, még 4-5 órán át kevertetve az elegyet, a kivált anyagot leszívattva, vízzel mosva, majd lug felett szárítva, a nyers termék 8,2 g /78%/; 150 ml benzol és 250 ml ciklohexán elegyből, csontszénese kezeléssel átkristályosítva 3,5 g /34%/ halvány-sárga, tűs kristályos anyag vált ki. O.p. 178°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4$ /198,23/ Szám. C 66,65 H 5,09 N 28,27 %
Talált C 66,79 H 5,17 N 28,53 %

Infravörös spektrum /8.ábra, 72.old./: $3200-2700\text{ cm}^{-1}$ intervallumban az intramolekuláris kapcsolatra jellegzetes sávrendszer észlelhető; a homociklusos di-aril-triazének intermolekuláris kapcsolatban lévő N-H vegyértékrezgése 3400 cm^{-1} körül nem jelentkezett.

Ultraibolya spektrum /10. ábra, 73. old./: $\lambda_{\max} =$
339 m μ /log e = 4,32/; 232 m μ /log e = 4,10/, alkoholban.

1- α -Piridil/- β -/p-klór-fenil/-triazén /LXXXI; R₁=H, R₂=Cl/:

3,4 g p-Klór-anilinból a fenti eljárással 4,5 g /73%/ nyerstermék képződött. Háromszor, 20-szoros benzolból átkristályosítva a nyert 2,7 g /42%/ sárga, tús kristályos anyag 195-96°C-on olvad.

C₁₁H₉ClN₄/232,68/ Szám. Cl 15,54 % N 24,08 %

Talált Cl 15,36 % N 23,92 %

1- α -Piridil/- β -/p-bróm-fenil/-triazén /LXXXI; R₁=H, R₂=Br/:

9,3 g p-Bróm-anilinból a fenti eljárással 12,4 g /85%/ nyerstermék képződött. Háromszor, 30-szoros benzolból átkristályosítva a termelés 8,6 g /59%/. O.p. 206-7°C.

C₁₁H₉BrN₄ /277,14/ Szám. Br 28,83 % N 20,22 %

Talált Br 28,78 % N 20,42 %

1- α -Piridil/- β -/p-anizil/-triazén /LXXXI; R₁=H, R₂=OCH₃/:

31 g p-Anizidinból a fenti eljárással 42 g /73%/ nyerstermék képződött. A diazotált anizidin lassu kapcsolóképessége folytán a már pH = 8-ra beállított reakcióelegyet azonban több napon át kellett kevertetni a kiválás növelése végett. A 20-szoros benzolból háromszor átkristályosított anyag súlya 28 g /48%/; o.p. 188-9°C.

C₁₂H₁₂N₄O /228,26/ Szám. N 24,55 % OCH₃ 13,60 %

Talált N 24,80 % OCH₃ 13,62 %

α -Amino- γ -pikolinból kiindulva, az előzőekben ismertetett eljárásoknak megfelelően előállított

1-/2- γ -pikolil/- β -fenil-triazén /LXXXI; $R_1=CH_3$, $R_2=H$ /,

1-/2- γ -pikolil/- β -/p-anizil/-triazén /LXXXI; $R_1=CH_3$,
 $R_2=OCH_3$ /és

1-/2- γ -pikolil/- β -/p-klór-fenil/-triazén /LXXXI; $R_1=CH_3$,
 $R_2=Cl$ /

o.p. és termelési adatait a 21.táblázat /70.old./ tartal-
mazza.

Ad IV.4.: 1-Aril-3,8-diaza-indazolium-sók szintézise és
szerkezet-vizsgálata.

1-Fenil-3,8-diaza-indazolium bromid /LXXX/:

1,0 g 1-/ α -piridil/- β -fenil-triazén 280 ml etilacetát-
tal készült sárga-szinű oldatához 6,0 g tribrom-fenol-bróm
800 ml etilacetáttal készült oldatát öntve, szobahőmérsékle-
ten azonnal vöröses színmélyülés lép fel, mely kb. 10 perc
mulva eltűnik és zavarosodás észlelhető. A reakcióelegyet
vákuumban 200 ml-re beszűkítve, 600 ml éter hozzáadására
1,5 g sárga kristályos anyag vált ki /o.p. 145-155°C/, mely
a diaza-indazolium bromid és perbromid keverékéből áll.
A perbromid 30 ml butanollal felforralva bromiddá alakul;
a butanolos oldathoz 120 ml étert adva 1,2 g /85%/ fehér
kristályos 1-fenil-3,8-diaza-indazolium bromid vált le.
o.p. 279-280°C.

$C_{11}H_9BrN_4$ /277,14/ Szám. Br 28,80 % N 20,22 %

Talált Br 28,55 % N 20,12 %

Fluoroborát: 1,2 g 1-Fenil-3,8-diaza-indazolium bro-
midot 10 ml vízben enyhe melegítéssel oldva, 8 ml 40%-os
fluorobórsav hatására hófehér kristályos csapadék válik le:
1,25 g, o.p. 245°C. A nyersterméket 60 ml jégecet és 3 ml
víz elegyből átkristályosítva 0,9 g /66%/ fehér tükből

álló anyag keletkezett. O.p. 246°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_4\text{BF}_4$ /284,05/ Szám. BF_4 30,56 %

Talált BF_4 30,62 %

Infravörös spektrum /9.ábra, 72.old./: Viszonyitva a megfelelő triazén spektrumához /8.ábra/ eltűnt a $3200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ intervallium kelációs sáv szerkezete; az "ujjlenyomat-tartományban" ugyancsak teljesen eltérő a két szinkép.

Ultraibolya spektrum /10.ábra, 73.old./: $\lambda_{\text{max}} = 293\text{ m}\mu$ /log e = 3,95/, alkoholban. A maximum eltolódása a triazénhez képest $46\text{ m}\mu$.

Redukció ditionittal: 0,28 g 1-Fenil-3,8-diaza-indazolum-fluoroborátot és 0,65 g nátrium-ditionitot 25 ml vízben enyhe melegítéssel oldva, 30 ml 10%-os szódaoldat hozzáadása után /pH = 9,5/, 60°C -os vízfürdőben kb. 20 perc alatt sárga csapadék válik ki; 0,15 g. A kiszáritott anyagot 10 ml ciklohexánból átkristályosítva 0,13 g /65%/ 178°C -on olvadó sárga tüket nyertünk; az anyag 1- α -piridil/- β -fenil-triazénnel /o.p. 178°C / olvadáspont-depressziót nem adott.

1-/p-Anizil/-3,8-diaza-indazolum bromid és fluoroborát

/LXXXIII; $R_1=\text{H}$, $R_2=\text{OCH}_3$ /:

2,7 g 1- α -Piridil/- β -/p-anizil/-triazén 500 ml ecetészteres oldatához 12,3 g tribrom-fenol-brom 900 ml ecetészteres oldatát öntve, azonnal vöröses színmélyülés jelentkezik, mely 2 percen belül halványodni kezd. Az 500 ml-re bepárolt reakcióelegyhez 1000 ml étert adva fehér, kristályos anyag válik ki, melyet leszivatva, majd 40 ml butanollal felforralva, és az oldatot lehülés után 100 ml éterrel elegyítve 3,2 g /91%/ kristályos 1-/p-anizil/-3,8-diaza-

indazolium-bromid keletkezett; az anyag 350°C-ig nem olvadt meg.

A 3,2 g bromidot 40 ml vízben oldva és 50 ml 40%-os fluorobórsavval elegyítve 3,0 g /o.p. 177-79°C/ nyers fluoroborát vált ki. 15 ml jégecetből átkristályosítva 2,8 g /76%/ fehér, kristályos 1-/p-anizil/-3,8-diaza-indazolium fluoroborátot nyertünk. o.p. 179-80°C.

$C_{12}H_{11}N_4OBF_4$ /314,07/ Szám. OCH_3 9,98 % BF_4 27,65 %
Talált OCH_3 9,82 % BF_4 27,41 %

Redukció ditionittal: 0,63 g 1-/p-anizil/-3,8-diaza-indazolium fluoroborát és 1,4 g nátrium-ditionit 30 ml vízzel készült oldatát 50 ml 10%-os szódaoltattal elegyítve, 60°C-on félóra múlva 0,32 g anyag vált le; a nyersterméket 5 ml benzol és 2 ml ciklohexán elegyből kristályosítva 0,27 g /49%/ 186-88°C-on olvadó sárga tús kristályos anyag keletkezett, mely 1-/ α -piridil/-3-/p-anizil/-triazénnel o.p. depressziót nem adott.

1-/p-Bróm-fenil/-3,8-diaza-indazolium bromid és fluoroborát

/LXXXII; $R_1=H$, $R_2=Br$ /:

1,4 g 1-/ α -Piridil/-3-/p-bróm-fenil/-triazén 400 ml ecetészteres oldatát 6,0 g tribróm-fenol-bróm 530 ml ecetészteres oldatával elegyítve, 40°C-on színmélyülés lép fel, mely kb. fél óra múlva eltűnik. 800 ml éter hozzáadására 1,5 g, 310-312°C-on olvadó bromid-sót nyertünk, melyből - 20 ml meleg vízben oldva, 30 ml 40%-os fluorobórsav hatására - 1,2 g /o.p. 246-8°C/ fluoroborát képződött. Ez utóbbit 110 ml 40%-os fluorobórsavból átkristályosítva, 1,2 g /63%/ 1-/p-bróm-fenil/-3,8-diaza-indazolium fluoroborát keletkezett fehér, lemezes kristályok formájában. o.p. 248-9°C.

$C_{11}H_8BrN_4BF_4$ /362,95/ Szám. BF_4 23,91 %
Talált BF_4 24,04 %

Az α -amino- γ -pikolin triazén-származékáiból tribróm-fenol-bróm hatására, hasonló módon képződött diaza-indazoli-um-sók /LXXXII; $R_1=CH_3$, $R_2=CCH_3$, H, Br/ o,p. és termelési adatait a 22.táblázat /71.old./ tartalmazza.

Ad IV.4.: Tetrazolo-izo-kinolinium-só szintézise.

1-/1-Izo-kinolil/-3-fenil-triazén /LXXXIII/:

1,4 g Anilint diazotálva, 100 ml 50%-os metanolban oldott 2,3 g 1-amino-izo-kinolinnal elegyítettünk, majd az oldatot 8 g nátrium-hidrokarbonáttal pH = 7,5-re állítottuk be. Az egy éjjelen át $-2^{\circ}C$ -on tartott elegyből 2,5 g nyers-termék vált ki. melyet 50-szeres benzolból háromszor átkrisztályosítva 0,72 g /20%/ rozsdavörös tükből álló 1-/1-izo-kinolil/-3-fenil triazén volt nyerhető. O.p. $135-36^{\circ}C$; az anyag az olvadáspontján hevesen bomlik. Hig ásványi sav hatására először sötétvörös, majd szintelen oldatot képez, mely lugos β -naftollal azo-festékké kapcsol.

$C_{15}H_{12}N_4$ /248,29/ Szám. C 72,56 % H 4,76 %

Talált C 72,96 % H 5,03 %

Ultraibolya spektrum /11.ábra, 75.old./: $\lambda_{max} =$

397 m μ /log e = 4,28/, 307 m μ /log e = 4,00/, alkoholban.

1-Fenil-8-bróm-tetrazolo/5,1-a/izo-kinolinium bromid /LXXXIV/:

0,5 g 1-/1-izo-kinolil/-3-fenil-triazén 30 ml ecetészter-eres oldatát 2,5 g tribróm-fenol-bróm 150 ml ecetészter-eres oldatával elegyítve, azonnal színmélyülés észlelhető, majd két percen belül dus csapadék válik le. A 0,71 g /o.p. $266-268^{\circ}C$ / nyers-terméket 45 ml butanol-nitrometán /2:1/ elegyben néhány percig forralva, lehülés után 50 ml éter hatására

0,5 g /54%/ sárga, tiszta kristályos anyag keletkezett; o.p. 270-73°C. 5%-os vizes hidrogén-bromidból átkristályosítva o.p. 291-92°C.

$C_{15}H_{10}Br_2N_4$ /406,01/ Szám. C 44,36 % H 2,46 Br 39,28 %
Talált C 44,28 % H 2,51 Br 39,20 %

Ultraibolya spektrum /11.ábra, 75.old./: $\lambda_{max} =$

293m μ /log e = 3,95/, alkoholban. Viszonyítva a kiinduláshoz alkalmazott triazénhez a maximum eltolódása 104 m μ .

Redukció ditionittal: 16,5 mg tetrazolo-izo-kinolinium-sót és 28 mg nátrium-áitionitot 30 ml 7%-os szódaoldattal oldva, majd 6 óra múltán, a kivált csapadékot 2 ml benzolból átkristályosítva 7,5 mg vörös kristályos anyag keletkezett; o.p. 167-69°C. Az anyag ásványi sav hatására vörös, majd szintelen oldatot ad, mely lugos β -naftollal azo-festékké kapcsol. Ultraibolya spektrum /11.ábra, 75.old./: $\lambda_{max} =$ 388 m μ /log e = 4,30/; 318 m μ /log e = 4,03/, alkoholban.

VI. ÖSSZEFOGLALÁS.

A belső hidrogén-hídat tartalmazó szerves molekulák két csoportba - a "közönséges"- és "pseuđoaromás"-kelátok csoportjába - sorolhatók annak a szerkezeti sajátásnak megfelelően, hogy a protonátmenet a pillératomok között ikerionos, vagy a π -elektron-eltolódások folytán változatlanul semleges rendszerhez vezet.

Az általában előforduló O-H..O, N-H..N és O-H..N /ill. N-H..O/ pseuđoaromás kelátok közül kizárólag az N-H..N rendszerek^{ket} sorolható két vegyület-típusról /BFNA-vegyületek, formazánok/ ismeretes, hogy "ciklodehidrogénezhetők", azaz a hidrogén-híd eliminálásával gyűrűzáródásra készíthetők. Jóllehet az ilymódon képződő azolium- /triazolium és tetrazolium/-sók széleskörű biológiai ill. gyakorlati felhasználást nyertek, nem ismeretes sem a ciklodehidrogénezés mechanizmusa, sem a reakció kiterjesztésének a feltételei. Ugyancsak tisztázatlan az a kérdés, hogy milyen szerkezeti adottságokra vezethető vissza az N-H..N pseuđoaromás kelátok kitüntetett szerepe.

A probléma-kör megközelítése ill. feltárása céljából részletesebb szerkezeti /I/, mechanizmus /II/ és preparatív /III/ vizsgálatokat folytattunk.

I.1. A modell-vegyületekként választott α -benzol-azo-N-fenil- β -naftilamin /BFNA/ és származékai kelát-szerkezetét fém-komplexei előállításával és vizsgálatával, valamint infravörös spektroszkópiai úton igazoltuk.

A BFNA tetra-koordinált Co/II/, Ni/II/ és Cu/II/ komplexei kényszerített tetraéderez szerkezetűeknek bizonyultak, ami különösen a Cu/II/-komplex esetében elméleti érdekességi.

A BFNA-típusu vegyületek infravörös spektrumai ugyan-csak érdekes észrevételhez vezettek: Az N-H deformációs

rezgés észlelése mellett az N-H vegyértékrezgés teljesen eltűnik a kelációs szerkezet folytán.

I.2. Ultraibolya spektrumbeli sajátosságai alapján a BFNA és származékai egységes vegyületeknek mutatkoztak: Eltérően a Buravoy /1952/ által ultraibolya spektroszkópiai módszerekkel vizsgált benzol-azo- β -naftol O-H..N kelát-rendszer~~ől~~, mely a határszerkezetek tautomer egyensúlyát képezi, az általunk vizsgált BFNA, sem az oldószerektől, sem a szubsztituensektől függő tautomer egyensúlyt nem képezett, hanem a határszerkezetek egységes hibridjének bizonyult.

I.3. Kvantumkémiai közelítő számítással vizsgálva a BFNA finomszerkezeti lehetőségeit, a pillératomok közötti közvetlen π -kapcsolatra 0,06 β , a hidrogén-híd felett áthaladó π -felhő esetében 0,08 β /kb. 1,5 kcal/mól/ energia-csökkenés adódott. A kelát-rendszer stabilitásáért ilyen módon elsősorban a hibridszerkezet a felelős.

II.1. A ciklodehidrogénezés mechanizmus-vizsgálatához felhasználtuk azt a korábbi megfigyelésünket /1958/, hogy tribróm-fenol-brómmal /TBB/, mint új ciklodehidrogénező reagenssel a reakció már szobahőmérsékleten három nagyságrenddel gyorsabban megy végbe, mint az eddig alkalmazott leghatékonyabb N-bróm-szukcinimiddel /NBS/. Külön kísérletekkel igazoltuk, hogy olyan folyamatoknál, melyeknél az NBS gyökös mechanizmussal reagál, a TBB csak lassan, vagy egyáltalán nem reagál, ezzel szemben az aromás elektrofil szubsztitúciót már a TBB végzi gyorsabban. Ennek alapján a ciklodehidrogénezés icsos, elektrofil folyamatára következtettünk.

II.2. A BFNA tribróm-fenol-brómos ciklodehidrogénezésének részletes kinetikus vizsgálata kinetikus másodrendűt és olyan szubsztituens effektust eredményezett, mely az aromás elektrofil szubsztitúciós reakcióknál tapasztalható. Ezekkel a kísérleti tényekkel elvileg három-féle mechanizmus

egyeztethető össze. a./ A pillératomon bekövetkező elektrofil támadás, b./ közvetlen hidrid-anion átvitel, c./ a pillér-atommal szomszédos, bázikus nitrogén-atomon bekövetkező elektrofil támadás.

II.3. A BFNA-vegyületek protonálódásával induló nafto-fenazin-képzési reakció kinetikus vizsgálatával meghatároztuk a sebesség-meghatározó részfolyamatot, amelyet nitrénium-kationos belső elektrofil támadás képez. A nafto-fenazin-képződési reakciónál nyert kísérleti tapasztalatok és elméleti indokok alapján kizártuk a ciklodehidrogénezésnél a pillér-atomon lezajló elektrofil támadás lehetőségét.

II.4. Elkészítve a deutérium-hidat tartalmazó BFNA modell-vegyületet, meghatároztuk a ciklodehidrogénezés kinetikus deutérium izotóp effektusát és ennek alapján kizártuk a folyamat közvetlen hidrid-anionos mechanizmusát.

II.5. A bázikus nitrogén-atom elektrofil támadással induló - a kizárásos alapon a legvalószínűbbnek ítélt - mechanizmust végül alátámasztottuk olyan BFNA modellek előállításával és kinetikus vizsgálatával, melyeknél a bázikus nitrogén-atomot egyrészt térbelileg árnyékkoltuk, másrészt a nitrogén-atom kötetlen elektron-párját előzetesen blokkoltuk.

II.6. A BFNA típusra vonatkozó mechanizmus vizsgálatok alapján a kelát-ciklusnak kétféle, elektrofil reagens befogadására alkalmas, reaktív centruma van; a pillér nitrogénatom és a vele szomszédos kötetlen elektron-párral rendelkező bázikus nitrogénatom.

Az elektrofil reagens természetétől függően két különböző reakció megy végbe:

Ha az elektrofil reagens - mint a brómkation - egyben stabilis anion képzésére is hajlamos, úgy a bázikus nitrogénatomon történő támadással, a pillér atom válik szextett szerkezetű nitrénium-kationná. Ennek hatására olyan belső

elektrofil szubsztitúciós folyamat megy végbe a másik pillér atomon, melynél a keletkező ciklizált rendszer átmenetileg 8 π -elektront tartalmaz és csak azáltal stabilizálódik, hogy az eredetileg támadó kation anionosan leszakad; triazolium-bromid-képződés /ciklodehidrogénezés/.

Ha a reagens - mint a proton - önálló anionként nem existabilis, úgy a bázikus nitrogénatomon történő támadás terméke nem képes stabilizálódni. Előtérbe kerül a kevésbé reaktív pillér-nitrogénatomon bekövetkező támadás; ilyen módon aril-amin leszakadással a bázikus nitrogénatom válik szerzett szerkezetű nitrénium-kationná és ennek hatására a belső elektrofil szubsztitúciós folyamat térszerkezeti okokból csak a másik pillér aril-csoportjának σ -szénatomján mehet végbe /nafto-fenazin-képződés/.

II.7. A Hughes és Ingold-féle S_N1 mechanizmus elnevezésének analógiájára javasoljuk a belső elektrofil nitrénium-kationos folyamatokra az S_E1-N rövidítést. Ennek alapján a ciklodehidrogénezés S_E1-N,N a nafto-fenazin-képződés S_E1-N,C szimbólummal jelzett mechanizmussal megy végbe, ahol az első jel a támadó, a második a támadott atomot jelenti.

III.1. A ciklodehidrogénezés S_E1-N,N mechanizmusa alapján elsősorban arra lehetett következtetni, hogy a gyűrűzáródási hajlamáról már ismert formazánoknál - a kelátrendszer két bázikus nitrogén-atomja folytán - a reakciónak gyorsabban kell végbemennie. A formazánok TBB-os ciklodehidrogénezését kinetikusan vizsgálva valóban úgy találtuk, hogy a folyamat három nagyságrenddel gyorsabb, mint a BFNA-rendszereknél.

A nafto-fenazin-képződés protolitikus S_E1-N,C mechanizmusának az alkalmazásával értelmezni lehetett a formazánokból ásványi sav hatására lezajló benzo-triazin-képződésnél a Jerchel és Woticky /1957/ által tapasztalt anomáliákat.

III.2. A ciklodehidrogénezési reakció kiterjesztése ill. határainak megállapítása céljából elméleti alapon rendszereztek az N-H..N kelátok lehetséges alap- és egyszerű kondenzált-típusait. A hattagú N-H..N kelát-ciklusból leszámítva a szükségképen jelenlévő N-H..N atomokat, a másik három atom kombinációival jelölve, a BFNA-típus /NCC/- és a formazánok /NCH/ rendszerein túlmenően - a mechanizmus ismeretében és annak helyessége esetén - arra következtettünk, hogy az ismeretlen /NNC/-típus vegyületei is elvileg eleget tesznek a ciklodehidrogénezés feltételeinek.

III.3. Előállítva az egyes kelát-típusok képviselőit és bizonyítva ezek kelát-szerkezetét, azt tapasztaltuk, hogy a /CCC/- és /CNC/-típus reprezentánsaival a ciklodehidrogénezési reakció - az elméleti várakozásnak megfelelően - nem megy végbe, de az /NNC/-típus képviselői, az α -aza-anil-triazének valóban jó termeléssel vezetnek új, ciklizált rendszerekhez. Ilymódon a ciklodehidrogénezésre általánosan alkalmas vegyület-csoportok számát egy további csoporttal sikerült növelni és új azolium-vegyületekhez, a diaza-indazolium-sók sorozatához lehetett eljutni.

III.4. Alkalmassnak mutatkozott az $S_{\Sigma}i$ -N,N mechanizmusu új ciklodehidrogénezési reakció ismeretlen heteroaromás gyűrűrendszerek felépítésére is. Így pl. az 1-/1-izo-kinolil/-3-fenil-triazén TBB-os reakciójával az 1-fenil-tetrazolo/5,1-a/ 1-izo-kinolinium-bromidhoz jutottunk, mely az angulárisan anellált tetrazolo/5,1-a/1-izo-kinolin gyűrűrendszer első képviselője.

III.5. A pszeudoaromás N-H..N és O-H..N kelát-rendszerek eltérő szerkezeti és alapvetően különböző reaktivitásbeli sajátosságai alapján, a belső hidrogén-hidak egy sztereokémiai hipotézisét lehetett felállítani. Ennek értelmében az N-H..N kelát-rendszerben a hidrogén-híd pillératomokkal képezett "vegyértékszöge" a trigonális hibridállapotok 120° -os

szögét közelíti meg, míg az O-H..N kelátokban a vegyértékszög a kollineáris elrendeződés 180° -os szögéhez áll közelebb. Ely módon a pseudoaromás O-H..N hidnál a két pillératom közvetlen térbeli közeljutását maga a hidrogénatom gátolja és esáltal zárja ki, ez esetben, a ciklodehidrogénezés bekövetkezését.

- - - - -

Köszönetnyilvánítás

Disszertációmát a MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében készítettem. Köszönettel tartozom Dr. Schay Géza professzor, akadémikusnak, az intézet igazgatójának, aki e munka elvégzését lehetővé tette és különösen a kelátok finomszerkezetére vonatkozó munka-hipotéziseinket kritikailag diszkutálta.

Köszönettel tartozom a MTA Kémiai Tudományok Osztályának ösztönző támogatásáért és segítségéért.

Köszönetet mondok Szimán Oszkár, Pintér István és Gelléri András kollégáimnak, őszinte tudományos érdeklődésből eredő segítőkész munkájukért.

V I I . I R O D A L O M .

1. Hadzi D., Hydrogen Bonding /Pergamon Press, London/ 1959.
2. Pimental G.C., McClellan A.L., The Hydrogen Bond /Freeman, San Francisco/ 1960.
3. Zincke T., Lawson A.T., Ber. 20, 1168 /1887/.
4. Kuhn R., Ludolphy E., Ann. 564, 35 /1949/.
5. Chaplin H.O., Hunter L., J.Chem.Soc. 1937, 1114.
6. Irving H., Williams C., J.Chem.Soc. 1953, 3202.
7. Charrier B., Beretta A., G. 56, 869 /1926/.
8. Gillespie R.J., Nyholm R.S., Quart.Rev. 11, 360 /1957/.
9. a. Messmer A., Szimán O., Metal complexes of pseudoaromatic nitrogen chelate. Acta Szegediensis 41, 36 /1959/.
- b. Messmer A., Szimán O., Pszeudoaromás nitrogénkelátok fém-komplexeiről. MTA KKKI Közl. 2, 87 /1959/.
10. Gilman H., Organic Chemistry /Wiley, New York/ 1943. II. 1780.
11. Sheppard N., Hydrogen Bonding /Editor: Hadzi D./ /Pergamon Press, London/ 1959, 85.
12. Sidgwick N.V. Ann.Rep. 31, 41 /1935/.
13. Lennard-Jones J.E., Pople J.A., Proc.Roy.Soc. /London/ A 205, 155 /1951/.
14. Morisson J.D., Robertson J.M., J.Chem.Soc. /London/ 1949, 980.
15. Westrum E.F., Pitzer, K.S., J.Am.Chem.Soc. 71, 1941 /1949/.
16. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond /Cornell Univ.Press, New York/ 1960, 485.
17. Cardwell H.M.E. et al., J.Chem.Soc. 1953, 3740.
18. Burawoy A., Salem A.G., Thompson A.R., J.Chem.Soc. 1952, 4793.

19. Staab H.N., Einführung in die theoretische organische Chemie, /Verlag Chemie, Weinheim/ 1959.
20. Kuhn R., Jerchel D., Ber. 74, 941 /1941/.
21. Zemplén G., Mester L., Messmer A., Eckhart E., Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 2, 30 /1952/.
22. Messmer A., Szimán O., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. /Editor: Láng L./ /Akadémiai Kiadó, Budapest/ 1961.II. 287-292.
23. Evans M.G., Gergely J., Biochim.Biophys. Acta 3, 188 /1949/.
24. a. Messmer A., Szimán O., The mechanism of formation of triazolium salts and a new structural possibility of azo-chelates with N-H...N hydrogen bonds. Abstracts of Congress Lecture and Scientific Papers /IUPAC, London/ 1963. 91.
b. Messmer A., Szimán O., Pszeudoaromás kelátok szerkezetéről. Magy.Kém.Foly. 64, 290 /1958/.
25. Ladik J., Messmer A., Rédly J., Investigation of the Electronic Structure of 1-Benzene-azo-N-phenyl-2-naphtylamine Chelate I. Acta Chim.Hung. 38, 393 /1963/.
26. Bamberger E., Wheelwright E.W. Ber. 25, 3201 /1892/.
27. Pechmann H., Ber. 25, 3175 /1892/.
28. Pechmann H., Runge P., Ber. 27, 1693 /1894/.
29. Bamberger E., Lorenzen J., Ber. 25, 3539 /1892/.
30. Zemplén G., Mester L., ActaChim.Acad.Sci.Hung. 2, 9 /1952/.
31. Mester L., Messmer A., Formazans. Methods in Carbohydrate Chemistry /Academic Press, New York/ 1963. II. 119.
32. Nineham A.W., Chem.Rev. 55, 355 /1955/.
33. Kuhn R., Münzing W., Chem.Ber. 86, 858 /1953/.

34. Messmer A., Mester L., Direct conversion of sugar formazans into tetrazolium compounds. *J.Chem.Soc.* 1957, 3202.
35. Ziegler K., Spät A., *Ann.* 551, 80 /1942/.
36. Schmid H., Karrer P., *Helv.Chim.Acta* 29, 573 /1946/.
37. Dewar M.J.S., *The Electronic Theory of Organic Chemistry* /Clarendon Press, Oxford/ 1952, 273.
38. Buu-Hoi Ng.Ph., *Ann.* 556, 1 /1944/.
39. Braude E.A., Waight E.S., *J.Chem.Soc.* 1952, 1116.
40. Kastle J.H., Loevenhart H.S., *J.Am.Chem.Soc.* 27, 32 /1901/.
41. Jasznyikov A.A., Silov E.A., *Dokl.Akad.Nauk.* 78, 925 /1951/.
42. Almin K.E., Lindberg B., *Acta Chem.Scand.* 6, 1561 /1952/; *C.A.* 47, 12286 f /1953/.
43. Schmidt E., Ascherl A., Knilling W., *Ber.* 59, 1876 /1926/.
44. Wittig G., Vidal F., *Ber.* 81, 368 /1948/.
45. Messmer A., Várady J., Pintér I., Halogenierung und cyclisierende Dehydrierung mit Tribromphenolbrom, *Acta Chim.Acad.Sci.Hung.* 15, 183 /1958/.
46. Melander L., *Nature*, 163, 599 /1949/.
47. Reid D.H. et al., *Tetrahedron Letters* 1961, 530.
48. Zollinger H., *Angew.Chem.* 70, 204 /1958/.
49. Hughes E.D., Ingold C.K., Whitfield I.C. *Nature*, 147, 206 /1941/.
50. Hunter L., Roberts C.B., *J.Chem.Soc.* 143, 820 /1941/.
51. Jerchel D., Edler W., *Chem.Ber.* 88, 1284 /1955/.
52. Jerchel D., Woticky W., *Ann.* 605, 191 /1957/.
53. Messmer A., Szimán O., Adatok a nafto-fenazin-képződés mechanizmusához. *MTA KKKI Közl.* 5, 61 /1960/.
54. Bamberger E., *Ber.* 29, 446 /1896/.

55. Bruckner Gy., Szerves Kémia /Tankönyvkiadó, Budapest/
1955, II. 350.
56. Claisen L., Ber. 36, 3667 /1903/.
57. Org.Synth. 36, 66 /1956/.
58. Ladik J., Messmer A., Calculation of the Hyperconjugation
Energy of the Azido-methyl-Group. Synthesis and Reac-
tivity of Azido Compounds, V. Acta Chim.Hung. 34,
7 /1962/.
59. Albert A., J.Chem.Soc. 1948, 1230.
60. Scheibe G., Ber. 54, 786 /1921/.
61. Scheibe G., Friedrich H.J., Chem.Ber. 94, 1336 /1961/.
62. Csicsibabin A.E. Preobrazsenszkij V.A., Ber. 61,
199 /1928/.
63. Csicsibabin A.E., J.Russ.Phys.Chem.Soc. 57, 301 /1925/.
64. Farmer A.L. Hydrogen Bonding /Editor: Hadzi D./
/Pergamon Press, London,/ 1959, 475.
65. Mosby W.L., Heterocyclic systems with bridgehead
nitrogen atoms /Interscience, New York/ 1961, II.861.
66. Rondestvedt C.S., Davis S.J., J.Org.Chem. 22,
200 /1957/.
67. Bamberger E., Ber. 27, 680 /1894/.
68. Hunter L., Progress in Stereochemistry /Editor:
Klyne W./ /Butterworth, London/ 1954.II. 223.
69. Cochrau W., Acta Cryst., Camb. 6, 516 /1953/.
70. Pople J.A., Quart.Rev. 11, 274 /1957/.
71. Ingold C.K. Structure and Mechanism in Organic
Chemistry /Bell and Sons, London/ 1953, 75.
72. Tschermiac J., Ber. 34, 4213 /1902/.
73. Wislicenius L., Ber. 25, 3546 /1892/.
74. Langer R., Mikrochemie 25, 71 /1938/.