

IZOTIOKYANÁTY (V)

VPLYV IZOTIOKYANATEJ SKUPINY NA AROMATICKÝ KRUH

K. ANTOŠ, P. KRISTIÁN, A. HULKA, R. RUSINA, P. NEMEC, E. DROBNICA

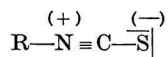
Katedra organickej chémie a Katedra technickej mikrobiológie a biochémie
Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Z doterajšej literatúry o izotiokyanátoch nie je možné vytvoriť si správny obraz o tom, či izotiokyanatá skupina pôsobí na aromatické jadro aktívne alebo dezaktívne. Je to preto, lebo v prítomnosti izotiokyanatej skupiny nie je možné uskutočniť nijakú kationoidnú substituúnu reakciu v dôsledku citlivosti tejto skupiny na polárne prostredie. Ba dokonca je len veľmi málo reakcií (aj nesubstitučných), ktoré možno robiť pri látkach obsahujúcich izotiokyanatú skupinu [1].

Pri rozbere vplyvu izotiokyanatej skupiny na aromatické jadro musíme brať do ohľadu predovšetkým štruktúru tejto skupiny.

Vzorec $R-\overset{\curvearrowright}{N}=\overset{\curvearrowleft}{C}=\overset{\curvearrowright}{S}$, s dvojitými väzbami medzi dusíkom a uhlíkom, uhlíkom

a sírou by nasvedčoval tomu, že izotiokyanatá skupina by mohla mať mierne aktívny účinok na aromatický kruh. I keď sa izotiokyanatá skupina bežne píše v tejto forme, Ramanovo spektrum, najmä maximum v oblasti 2100 cm^{-1} (ktoré sa prejavuje aj v infračervenom spektre) odpovedá vzorcu s trojitou väzbou medzi uhlíkom a dusíkom:



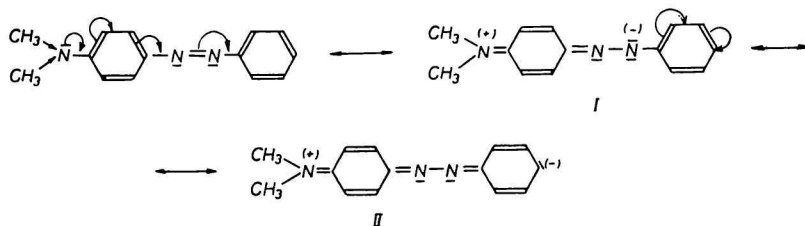
ktorý vyplýva z odporu síry k tvorbe dvojitej väzby. Toto maximum patrí zlúčeninám typu $-\text{C}\equiv\text{N}$ s trojitou väzbou (napr. nitrilom) [5, 6].

Na tomto mieste treba pripomenúť, že Ramanovo spektrum izokyanátov



neobsahuje maximum v oblasti 2100 cm^{-1} a teda nenasvedčuje trojitej väzbe medzi dusíkom a uhlíkom. To je konečne v súlade s charakterom kyslíka, ktorý na rozdiel od síry nemá odpor k tvorbe dvojitej väzby.

E. Sawicki [2] zistil, že pri 4-dimetylaminoazobenzénových derivátoch nastáva posun elektrónov v tomto smere (I):

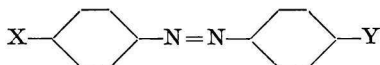


Ak je v polohe 4' (v mieste zhustenia elektrónov) odčerpávajúca skupina (napr. NO_2), nastáva intenzívnejšia polarizácia tohto systému vyjadrená vzorcom (II), ktorá sa prejavuje v posune absorpčného pásma vo viditeľnej oblasti spektra smerom k vyšším vlnovým dĺžkam.

Vplyv jednotlivých skupín na posun absorpčného pásma zhrnul autor do tab. 1.

Tabuľka 1*

Absorpčné maximá derivátov azobenzénu



X	Y	max. v $m\mu$	X	Y	max. v $m\mu$
NMe_2	H	408	NMeEt	Ac	454
NMeEt	H	411	NEt_2	Ac	462
NEt_2	H	415	NMe_2	$-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	473
NMe_2	SCN	433	$\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	NO_2	475
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Ac	435	NMe_2	NO_2	478
NMe_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	435	NMeEt	NO_2	485
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	NO_2	446	NEt_2	NO_2	490
NMe_2	Ac	447			

* Prevzaté z práce E. Sawického [2].

Z uvedeného možno zistiť, aký účinok (aktivačný alebo dezaktivačný) má určitá skupina na aromatické jadro.

Prípravu skúmaných izotio cyanátov dimetylaminoazobenzénu opisujeme v predchádzajúcich prácach [3, 4].

Experimentálna časť

Stanovenie absorpčných spektier vo viditeľnej a blízkej ultrafialovej oblasti

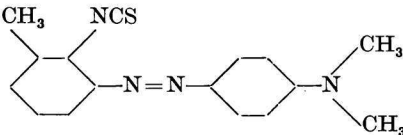
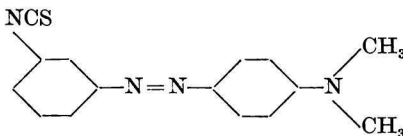
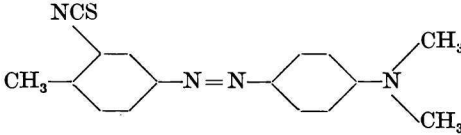
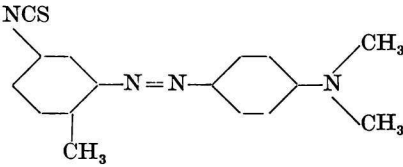
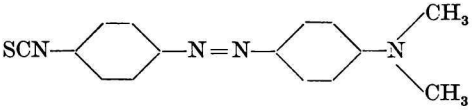
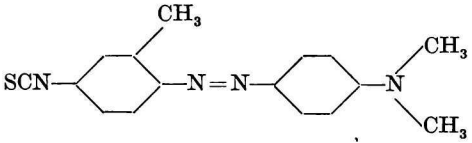
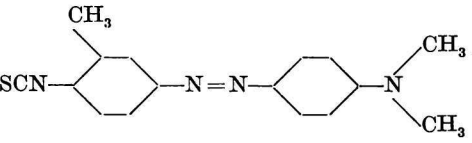
Spektrá izotio cyanatých derivátov dimetylaminoazobenzénu sa sledovali v oblasti 350—550 $m\mu$ na univerzálnom spektrofotometri Zeiss s 0,5 cm kyvetami. Skúmané deriváty sa rozpustili v bezvodom alkohole, a to 7,2 mg v 500 ml alkoholu ($4,85 \cdot 10^{-6}$ M až $5,09 \cdot 10^{-6}$ M roztok).

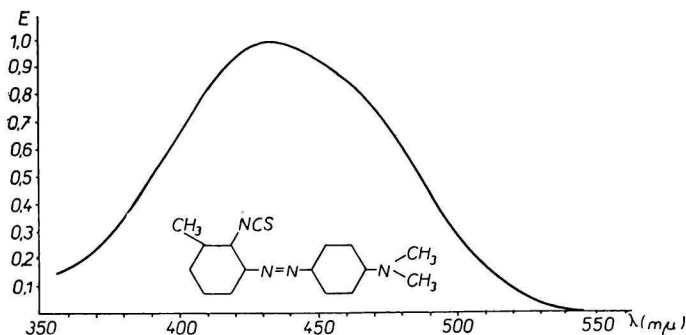
Absorpcia sa merala po každých 5 $m\mu$, v okolí maxim po každom $m\mu$.

Získané výsledky sú zhrnuté na grafe 1 až 3 a v tab. 2. Ako vidieť, študované izotio cyanáty sa v skúmanej oblasti vyznačujú jediným maximom, a to pri 421—434 $m\mu$, pričom klesajúca časť absorpčnej krivky smerom k vyšším vlnovým dĺžkam je charakteristicky pretiahnutá.

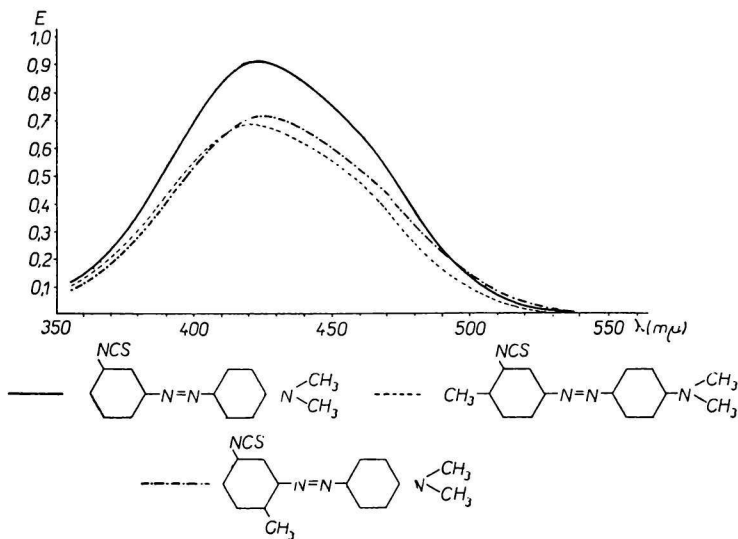
Tabuľka 2

Absorpčné maximá izotiokyanatých derivátov dimetylaminoazobenzénu vo viditeľnej oblasti

Zlúčenina	Maximum $m\mu$	$\log \epsilon$
	433	4,6069
	423	4,5532
	421	4,4502
	427	4,4639
	432	4,6015
	434	4,6474
	433	4,6031



Graf 1.

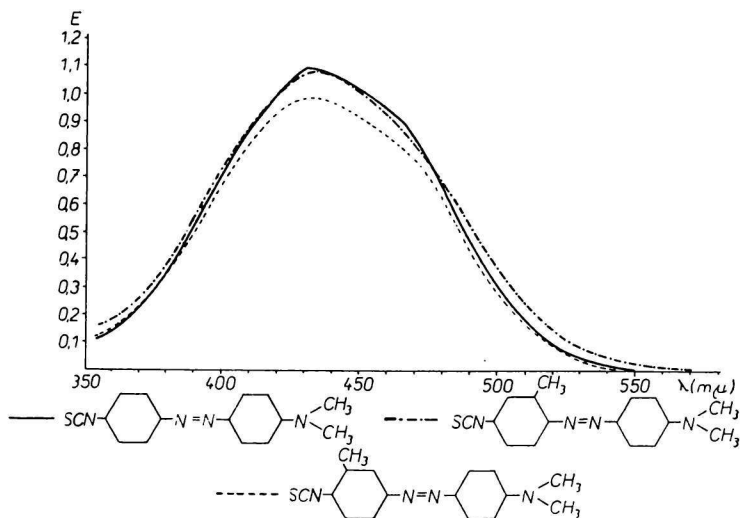


Graf 2.

Diskusia

Z absorpčných maxím skúmaných izotiokyanátov vyplýva, že izotiokyanatá skupina v *o*-polohe, resp. *p*-polohe k azoskupine zapríčiňuje väčší posun absorpčného maxima smerom k vyšším vlnovým dĺžkam než v prípade *m*-izotiokyanatých derivátov. Vyplýva to z toho, že práve v *o*-polohe a *p*-polohe môže nastať zhustenie π -elektrónov zapríčinené účinkom dimetylaminoskupiny a podporené prítomnosťou izotiokyanatej skupiny:





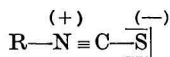
Graf 3.

Je zaujímavé, že v prípade metylhomológov príslušných izotiokyanátov dimetylaminoazobenzénu absorpčné maximum v značnej miere závisí od polohy metylovej skupiny. Pôsobením metylovej skupiny sa absorpčné maximum môže posunúť k vyšším alebo aj k nižším vlnovým dĺžkam.

Na základe práce E. Sawického, ktorý zistil, že elektrónakceptórny substituent v polohe 4' pri 4-dimetylaminoazobenzéne posúva absorpčné maximum k vyšším vlnovým dĺžkam (ako to vyplýva z tab. 1 v úvode), je možné predbežne posúdiť aktivačný, resp. dezaktivačný účinok izotiokyanatej skupiny na aromatický kruh.

Z absorpčných maxim rozličných izotiokyanátov dimetylaminoazobenzénu a najmä z absorpčného maxima 4-izotiokyanáto-4'-dimetylaminoazobenzénu pri 432 $m\mu$ vyplýva, že izotiokyanatá skupina má mierne dezaktivačný účinok na aromatický kruh a jej vplyv je blízky vplyvu skupiny —SCN (max. 433 $m\mu$) a —CH=CH₂ (max. 435 $m\mu$).

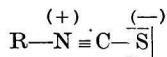
Skutočnému stavu zdá sa potom bližšou i podľa tohto výsledku štruktúra s trojitou väzbou medzi uhlíkom a dusíkom a kladným nábojom na dusíku:



Súhrn

Skúmali sa absorpčné maximá rozličných izotiokyanátov rozličných derivátov dimetylaminoazobenzénu vo viditeľnej spektrálnej oblasti za účelom zistenia vplyvu izotiokyanatej skupiny na elektrónovú hustotu aromatického

jadra. Z posunu absorpčných maxím smerom k vyšším vlnovým dĺžkam sa zistilo, že izotiokyanatá skupina viazaná na aromatický kruh má mierne dezaktivačný účinok, čo potvrdzuje oprávnenosť štruktúry



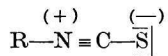
ЭФИРЫ ИЗОТИОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ (V) ВЛИЯНИЕ ИЗОТИОЦИАНОВОЙ ГРУППЫ НА АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО

K. ANTOŠ, P. KRISTIÁN, A. HULKA, R. RUSINA, P. NEMEČ, L. DROBNICA

Кафедра органической химии и Кафедра технической микробиологии и биохимии
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Исследованы максимумы полос поглощения в видимой части спектра относящихся к эфирам изотиоциановой кислоты с разными производными диметиламиноазобензола. Целью изучения было объяснить влияние изотиоциановой группы на электронную плотность ароматического кольца. По смещению максимумов поглощения в направлении более высоких длин волны обнаружено, что изотиоциановая группа, связанная с ароматическим кольцом, оказывает умеренное дезактивирующее действие. На основании этого возможно предположить для нее следующую структуру



Поступило в редакцию 31. 7. 1959 г.

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (V) EINFLUSS DER ISOTHIOCYANATGRUPPE AUF DEN AROMATISCHEN RING

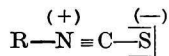
K. ANTOŠ, P. KRISTIÁN, A. HULKA, R. RUSINA, P. NEMEČ, L. DROBNICA

Lehrstuhl für organische Chemie und Lehrstuhl für technische Mikrobiologie und
Biochemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Absorptionsmaxima verschiedener Isothiocyansäureester des unterschiedlicher Derivate Dimethylaminoazobenzols im sichtbaren Spektralbereich zwecks Feststellung des Einflusses der Isothiocyanatgruppe auf die Elektronendichte des aromatischen Kerns untersucht. Aus der Verschiebung der Absorptionsmaxima in Richtung zu höheren Wellenlängen wurde festgestellt, dass die an den aromatischen Ring gebundene

Isothiocyantgruppe eine mässig desaktivierende Wirkung aufweist, wodurch die Berechtigung der folgenden Struktur bestätigt wird:



In die Redaktion eingelangt den 31. 7. 1959

LITERATÚRA

1. Hofmann F. La-Roche, Švajč. pat. 283 652. — 2. Sawicki E., J. Org. Chem. 22, 915 (1957). — 3. Antoš K., Chem. zvesti 14, 105 (1960). — 4. Antoš K., Chem. zvesti 14, 187 (1960). — 5. Vogel—Hogler R., Acta Phys. Austriaca 1, 311 (1948). — 6. Puranik P. G., Jaya Rao A. M., Current. Sci. (India) 25, 153 (1956).

Do redakcie došlo 31. 7. 1959

Adresa autorov:

Inž. Kamil Antoš, kandidát chemických vied, inž. Pavol Kristián, inž. Alexander Hulka, inž. Rudolf Rusina, kandidát chemických vied, prof. inž. Pavol Nemeč, člen korešpondent SAV, inž. Ludovít Drobnica, kandidát chemických vied, Bratislava, Kollárovo nám 2, Chemický pavilón SVŠT.