

IZOTIOKYANÁTY (IV) PRÍPRAVA *O*-IZOTIOKYANATÝCH DERIVÁTOV DIMETYLAMINOAZO- BENZÉNU

KAMIL ANTOŠ

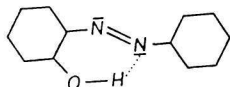
Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme opísali syntézu *m*-izotiokyanatých a *p*-izotiokyanatých derivátov dimetylaminoazobenzénu za účelom sledovania vplyvu izotiokyanatej skupiny na kancerogénny charakter dimetylaminoazobenzénových zlúčenín, resp. sledovania kancerostatického účinku týchto látok. Izotiokyanaté deriváty vznikali z príslušných aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu pôsobením tiofosgénu pomerne hladko.

V tejto práci sa opisuje problematika syntézy *o*-izotiokyanatých derivátov dimetylaminoazobenzénu. Syntéza väčšiny derivátov narážala na ťažkosti, ktoré úzko súvisia s *cis*-izomérou a *trans*-izomérou príslušných *o*-aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu, resp. s ich relatívnou stálosťou zapríčinenou stabilizujúcim účinkom päťčlenných a šesťčlenných kruhov tvorených vodíkovou väzbou.

Problematickou stabilitou a možnosťou oddelenia *cis*-azobenzénových a *trans*-azobenzénových derivátov sa v minulosti zaoberalo viac autorov. Zo starších komplexných prác boli to najmä práce A. H. Cooka a spolupracovníkov [2, 3], ktorí zistili vznik relatívne stabilných *cis*-izomérov azobenzénových substituovaných derivátov. Prešmyk *trans*-izomérov na *cis*-izoméry uskutočnili ožarovaním ultrafialovým svetlom. Oddelovanie izomérov prebieha chromatograficky na kysličníku hlinitom v petrolejovom alebo benzénovom roztoku. Zistili, že substituenty viazané na azobenzénovú kostru majú značný vplyv na stabilitu vznikajúceho *cis*-izoméru: napríklad *p*-metylazobenzén a *p,p'*-dimetylazobenzén sa vyznačujú pomerne veľkou stabilitou.

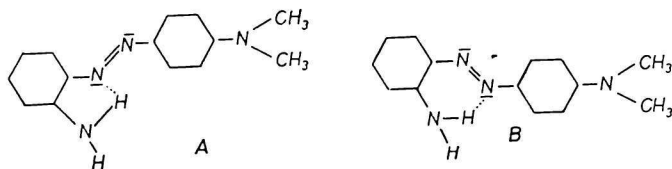
Cis-izomérou a *trans*-izomérou aminoazozlúčenín a hydroxyazozlúčenín sa v novej dobe zaoberal najmä W. R. Brode a spolupracovníci [4], ktorí spektrofotometricky sledovali prítomnosť *cis*-izomérov a *trans*-izomérov v ultrafialovej a viditeľnej oblasti. V dôsledku rýchleho prešmyku nestálych *cis*-foriem na stálejšie *trans*-formy stanovovali absorpčnú krivku *cis*-formy pomocou izobestických bodov. Zistili značnú odlišnosť spektier *o*-hydroxyazobenzénových derivátov od ostatných azoderivátov, čo vysvetľovali prítomnosťou vodíkových väzieb:



Ďalej zistili, že *cis*-formy azobenzénových derivátov majú maximum vo viditeľnom svetle, a to v oblasti 450 m μ .

Napokon zaujímavá je práca R. Sawiekého [5], ktorý neprihliadal k *cis*-izomérii a *trans*-izomérii azových zlúčenín. Zistil však zvláštne postavenie 2'-amino-4-dimetylamo-azobenzénu, ktorý absorbuje v alkoholickom roztoku pri 450—470 m μ .

Autor tvrdí, že na ozrejenie štruktúry tejto zlúčeniny treba brať do úvahy vodíkovú väzbu medzi vodíkom aminoskupiny a β -azodusíkom (štruktúra *A*), ktorá môže byť vysvetlením pre absorpciu pri dlhších vlnových dĺžkach (450 m μ). Intramolekulová vodíková väzba medzi vodíkom skupiny NH₂ a α -azodusíkom (*B*) môže byť vysvetlením pre absorpciu približne pri 360 m μ .



Forma *A* je stabilizovaná priťahovaním vodíka aminoskupiny β -azodusíkom pre vysokú elektrónovú hustotu na tomto dusíku, zapríčinenú dimetylaminoskupinou.

Na druhej strane však päťčlenný kruh obsahujúci vodíkovú väzbu v *A* je viac napätý v porovnaní so šesťčlenným kruhom *B*.

Zo skúmaných *o*-aminoderivátov dimetylamoazobenzénu bolo možné pôsobením tiofosgénu pripraviť príslušný izotiokyanát jedine v prípade 2-amino-3-metyl-4'-dimetylamoazobenzénu.

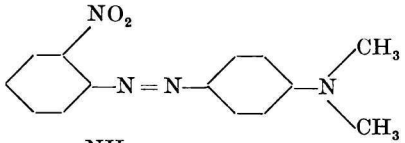
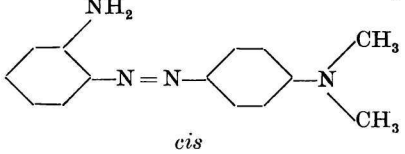
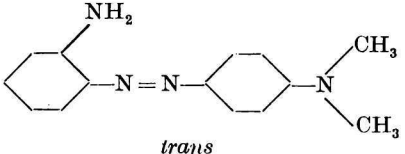
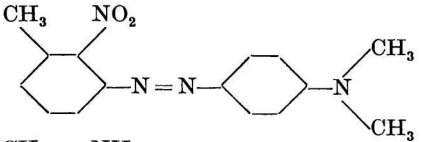
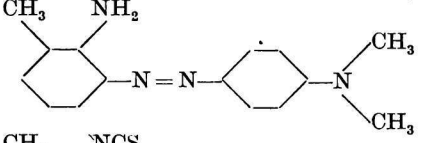
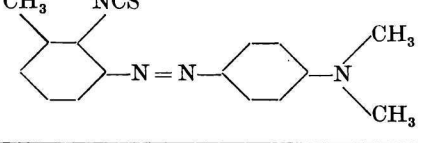
Pri príprave *o*-aminoderivátov sa vychádzalo z príslušných nitroanilínov (nitrotoluidínov), ktoré sa diazotáciou a kopoláciou s dimetylanilínom previedli na príslušné *o*-nitrodimetylamoazobenzénové deriváty. Redukciou sírnikom sodným vznikol príslušný *o*-aminodimetylamoazobenzén, ktorý sa chromatograficky na Al₂O₃ v benzénovom roztoku rozdelil na príslušný *cis*-izomér a *trans*-izomér (s výnimkou 2-amino-3-metyl-4'-dimetylamoazobenzénu, ktorý sa na izoméry nedá rozdeliť).

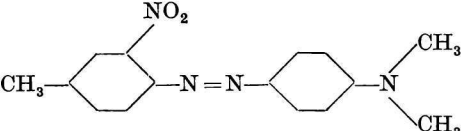
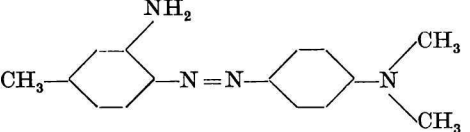
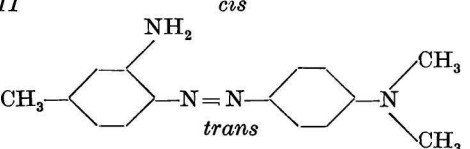
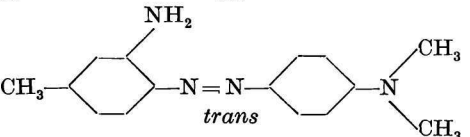
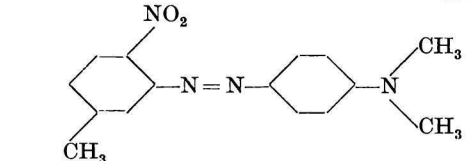
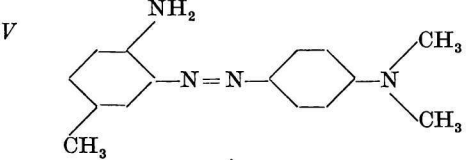
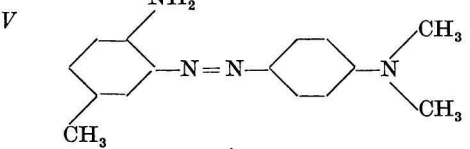
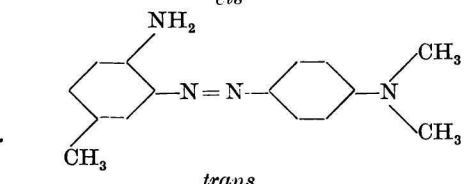
Potrebné východiskové metylnitrotoluidíny sa pripravili nasledujúcim spôsobom:

2-Nitro-*m*-toluidín sa pripravil nitráciou *m*-toluidínu [6], pričom ako hlavný produkt podielu destilujúceho s vodnou parou je 2-nitro-*m*-toluidín. Oddelenie tohto derivátu od 4-nitro-*m*-toluidínu sa vykonalo chromatograficky v benzéne na Al₂O₃.

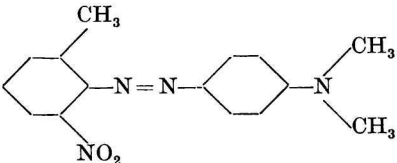
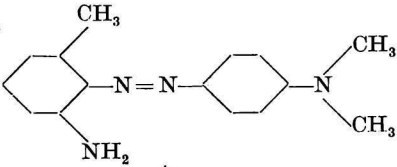
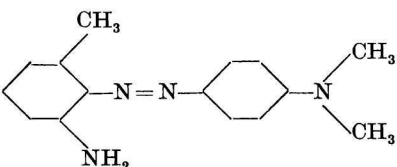
3-Nitro-*p*-toluidín sme pripravili z *p*-toluidínu, ktorý sme acetylovali podľa K. Winterfelda [7] a potom nitrovali podľa L. Gattermanna [8]. Hydrolyzou podľa W. A. Noyesa [9] sme získali 3-nitro-*p*-toluidín.

Tabuľka 1

Vzorec	Farba	B. t. °C	B. t. podľa autora	Výťažok %	Analýza	Poznámka
	karmínovo- červená	131	127 °C [Elbs]	71	—	
 <i>cis</i>	oranžovo- červená	134—135	133—134 °C [Elbs]*	63,5*	—	* Zmes <i>cis</i> - izoméru a <i>trans</i> -izoméru pri syntéze
 <i>trans</i>	žltá	183—184	—	13,4**	Pre C ₁₄ H ₁₆ N ₄ M 240,300 N vypočít. 23,32 % N zistené 23,23 %	** Pri chroma- tografickom oddeľovaní
	karmínovo- červená	119—120	—	83	Pre C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ M 284,300 N vypočít. 19,70 % N zistené 19,54 %	
	červeno- oranžová	177—179	—	69	Pre C ₁₅ H ₁₈ N ₄ M 354,326 N vypočít. 22,03 % N zistené 21,84 %	
	červená	158—159	—	37,5	Pre C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S M 296,880 N vypočít. 18,87 % N zistené 18,90 %	

	karmínovo- červená	161	159—160 °C [Noelting]	48	—	
	oranžová	138	—	66*	Pre C ₁₅ H ₁₈ N ₄ M 254,326 N vypočít. 22,03 % N zistené 21,86 %	* Zmes <i>cis</i> - izoméru a <i>trans</i> -izoméru pri syntéze
<p>III</p>  <p><i>cis</i></p>  <p><i>trans</i></p>	žltá	155—156	—	13,8**	Pre C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S M 296,880 N vypočít. 22,03 % N zistené 21,98 %	** Pri chro- matografic- kom oddeľo- vaní
	karmínovo- červená	121—123	—	89	Pre C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ M 284,300 N vypočít. 19,70 % N zistené 19,41 %	
<p>IV</p>  <p><i>cis</i></p>  <p><i>trans</i></p>	oranžová	113—114	—	57,3*	Pre C ₁₅ H ₁₈ N ₄ M 254,326 N vypočít. 22,03 % N zistené 21,86 %	* Zmes <i>cis</i> - izoméru a <i>trans</i> -izoméru pri syntéze
 <p><i>trans</i></p>	žltá	153—154	—	10,9**	Pre C ₁₅ H ₁₈ N ₄ M 254,326 N vypočít. 22,03 % N zistené 21,94 %	** Pri chro- matografic- kom oddeľo- vaní

Pokrač. tab. 1

V z o r e c	Farba	B. t. °C	B. t. podľa autora	Výťažok %	Analýza	Poznámka
	karmínovo- červená s ocelovo- modrým leskom	129—130	—	62,5	Pre $C_{15}H_{18}N_4O_2$ M 284,300 N vypočít. 19,70% N zistené 19,43%	
<p>V</p>  <p><i>cis</i></p>	oranžovo- žltá	119—120	—	60*	Pre $C_{15}H_{18}N_4$ M 254,326 N vypočít. 22,03% N zistené 21,92%	* Zmes <i>cis</i> - izoméru a <i>trans</i> -izoméru pri syntéze
 <p><i>trans</i></p>	bledožltá	113—114	—	14,6**	Pre $C_{15}H_{18}N_4$ M 254,326 N vypočít. 22,03% N zistené 21,86%	** Chromato- graficky nie je možné dobre oddeliť <i>cis</i> - izomér a <i>trans</i> -izomér

4-Nitro-*m*-toluidín nebolo možné získať z produktov nitrácie *m*-toluidínu, keďže v podiele prechádzajúcim s vodnou parou sa nachádza len v nepatrnom množstve. Pripravil sa preto z predchádzajúceho 3-nitro-*p*-toluidínu, ktorý sa oxydoval persíranom amónnym v kyseline sírovej na 3-nitro-4-nitrozotoluén a ďalej dymivou kyselinou dusičnou až na 3,4-dinitrotoluén, a to aplikáciou metódy H. J. Pageho a B. R. Heasmana [10].

3,4-Dinitrotoluén sa potom amoniakom za tlaku previedol na 4-nitro-3-aminotoluén metódou L. A. Elsona, Ch. S. Gibsona a J. D. A. Johnsona [11].

3-Nitro-*o*-toluidín sme pripravili nitráciou acetyl-*o*-toluidínu podľa F. Reverdina a P. Crepieuxa [12] z podielu destilujúceho s vodnou parou, po predchádzajúcej hydrolýze.

Vzhľadom na ľahké uzavretie benzimidazolového kruhu nie je možné príslušné *o*-aminoacetanilidy diazotovať a teda aplikovať druhú metódu syntézy týchto derivátov, uvedenú v predchádzajúcej práci [1].

Experimentálna časť syntetická

Všetky body topenia sú nekorigované.

Syntéza *o*-nitroderivátov a *o*-aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu, ako aj izotiokyanatých derivátov sa vykonala obdobne ako v predchádzajúcej práci [1].

Príslušné *o*-aminodimetylaminoazoderiváty sa rozdeľovali chromatograficky na odpovedajúce *cis*-izoméry a *trans*-izoméry v benzénovom roztoku na kyslíčniku hlinítom aktivity I. Pritom žlté *trans*-izoméry sa absorbujú v menšej miere, takže premývaním stĺpca možno ich oddeliť od *cis*-izomérov. Všetky *trans*-izoméry sa v benzénovom roztoku vyznačujú intenzívnou fialovou fluorescenciou a v chloroformovom roztoku intenzívnou modrou fluorescenciou. V alkoholickom roztoku dochádza k zhášaniu fluorescencie. Je to zvláštny prípad, keď azové zlúčeniny prejavujú fluorescenciu, lebo v doterajšej literatúre sa považujú za charakteristické zlúčeniny nejaviace fluorescenciu.

V tab. I sú uvedené syntetizované *o*-nitroderiváty, *o*-aminoderiváty a izotiokyanaté deriváty dimetylaminoazobenzénu.

Experimentálna časť spektrálna

A. Infračervené spektrá

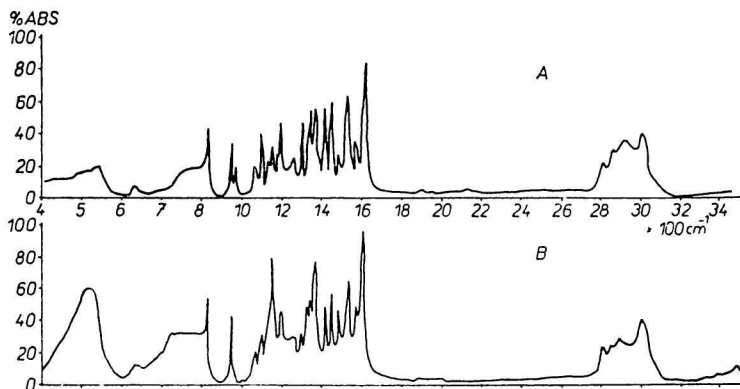
Infračervené spektrá *cis* a *trans* *o*-aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu, ako aj *o*-izotiokyanatý derivát (2-izotiokyanáto-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén) sa sledovali v roztoku chloroformu za použitia dvojlúčového infračerveného spektrofotometra UR-10 Zeiss, Jena. Roztoky sa pripravili v 0,05 M koncentrácii. Táto koncentrácia vyhovuje pre skúmané amíny a izotiokyanáty.

Hrúbka kvety s chloroformovým roztokom látky bola 0,423 mm. Hrúbka kvety s čistým chloroformom bola 0,419 mm.

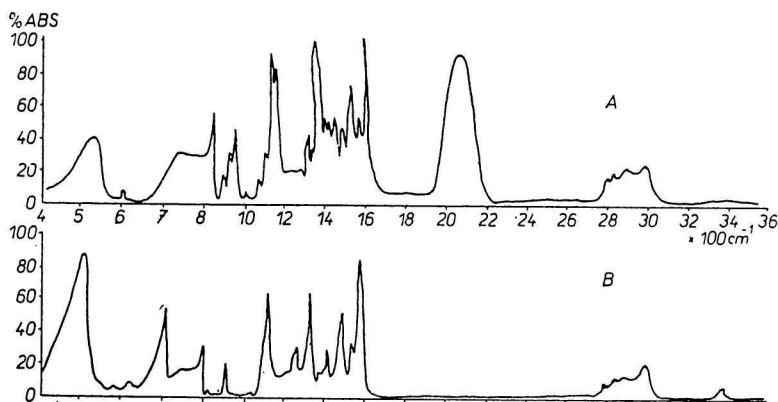
Použil sa chloroform p. a., čistený tesne pred použitím destiláciou cez jenskú kolónu s hlavicou za zachytávania strednej frakcie.

Infračervené spektrá sa sledovali v oblasti 400—3600 cm^{-1} , pričom v oblasti 400—725 cm^{-1} sa použil KBr hranol a v oblasti 725—3600 cm^{-1} NaCl hranol.

Získané výsledky sú znázornené na grafoch 1 až 5.



Graf 1. A. *trans*-2-amino-4'-dimetylaminoozobenzén.
B. *cis*-2-amino-4'-dimetylaminoozobenzén.

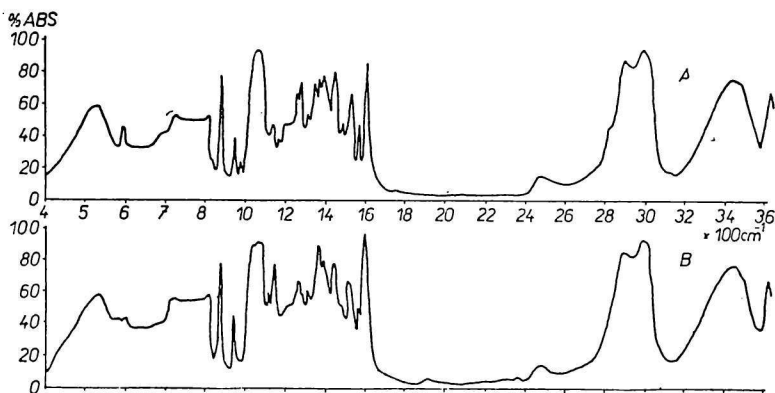


Graf 2. A. 2-izotiokyanáto-3-metyl-4'-dimetylaminoozobenzén.
B. 2-amino-3-metyl-4'-dimetylaminoozobenzén.

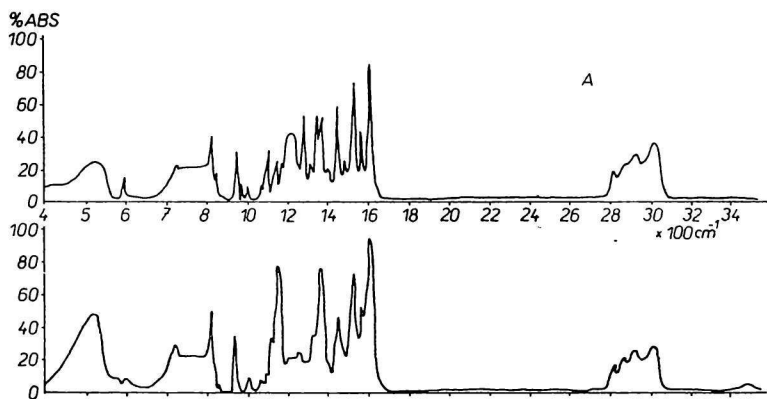
B. Spektrá vo viditeľnej a blízkej ultrafialovej oblasti

Spektrá *o*-aminoderivátov dimetylaminoozobenzénu sa sledovali v oblasti 350—550 $\text{m}\mu$ na univerzálnom spektrofotometri Zeiss s 0,5 cm kvetami. Skúmané deriváty sa rozpustili v bezvodom alkohole, a to vo forme $5,66 \cdot 10^{-5}$ M roztokov.

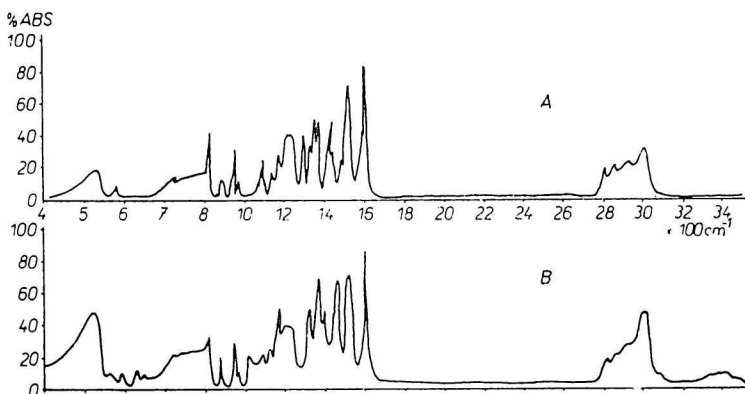
Absorpcia sa merala po každých 5 $\text{m}\mu$, v oblasti maxim každý $\text{m}\mu$. Príslušné *cis*-formy a *trans*-formy *o*-aminoazobenzénových derivátov sa oddelili tesne pred meraním absorpcie chromatograficky v benzénovom roztoku.



Graf 3. A. *trans*-2-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén.
B. *cis*-2-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén.



Graf 4. A. *trans*-2-amino-5-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén.
B. *cis*-2-amino-5-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén.

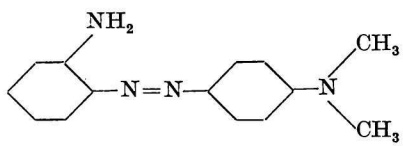
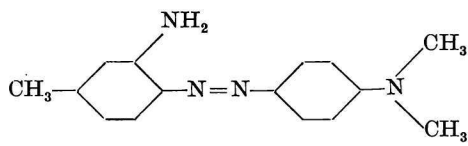
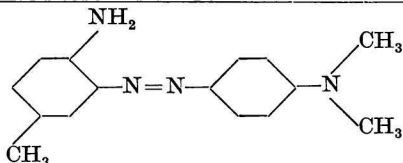
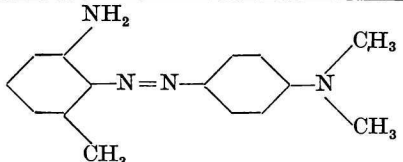
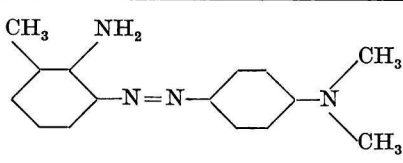


Graf 5. A. *trans*-2-metyl-6-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.
B. *cis*-2-metyl-6-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.

Získané výsledky sú zhrnuté na grafoch 6 až 10 a v tab. 2.

Tabuľka 2

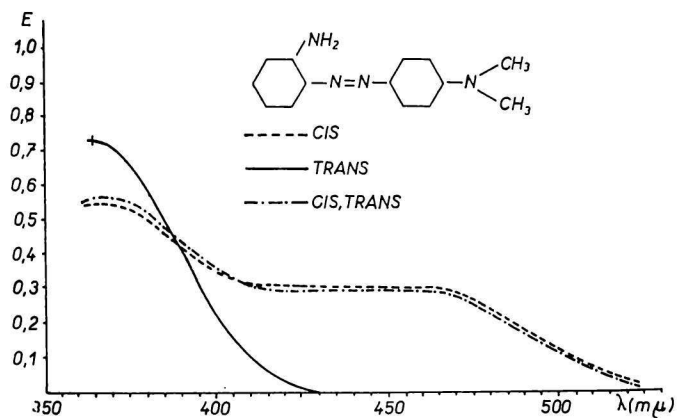
Absorpčné maximá vo viditeľnej a blízkej ultrafialovej oblasti

Zlúčenina	Maximum		
	<i>trans</i> - izoméru $m\mu$ ($\log \epsilon$)	<i>cis</i> - izoméru $m\mu$ ($\log \epsilon$)	zmes <i>cis</i> + <i>trans</i> $m\mu$ ($\log \epsilon$)
VI 	364 (4,3936)	I 363 II 440 (4,0212)	366 435
VII 	362 (4,3747)	I — II 436 (4,3434)	373 440
VIII 	362 (4,3802)	I 377 II 455 (4,0934)	— —
IX 	361 (4,4338)	I 359 II —	— —
X 	—	—	I 413 (4,4518) II 442 (4,4183)

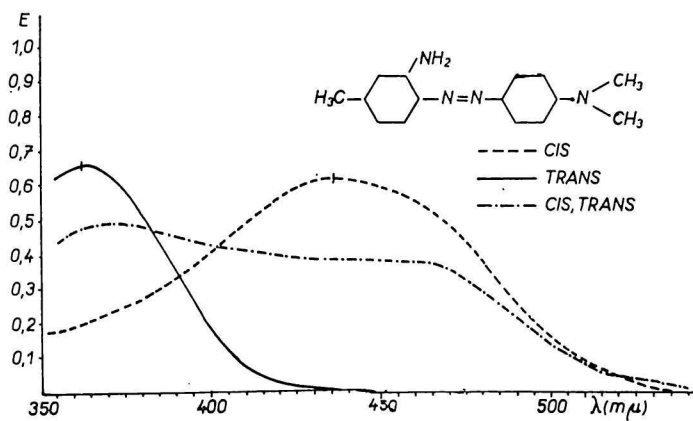
Diskusia

Syntetická časť

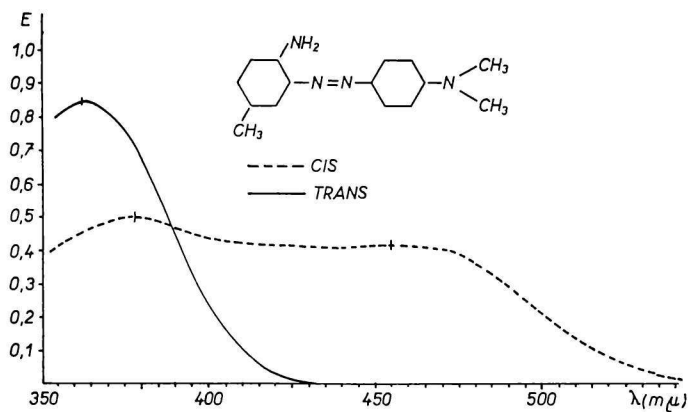
Zo skúmaných *o*-aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu bolo možné pripraviť príslušný izotiokyanát len v prípade 2-amino-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu. Pri ostatných *o*-aminoderivátoch dochádzalo k značnej stabilizácii.



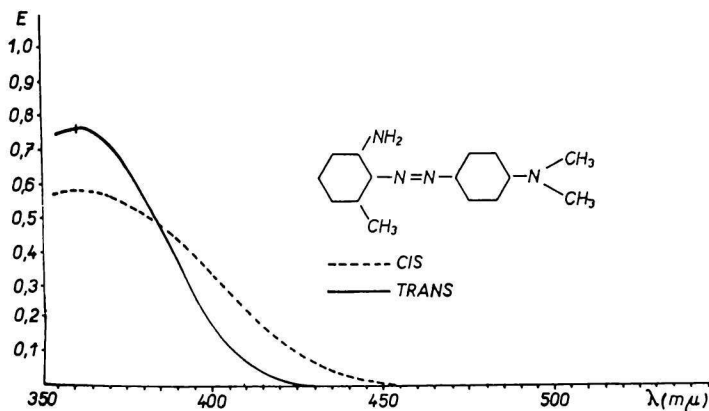
Graf 6.



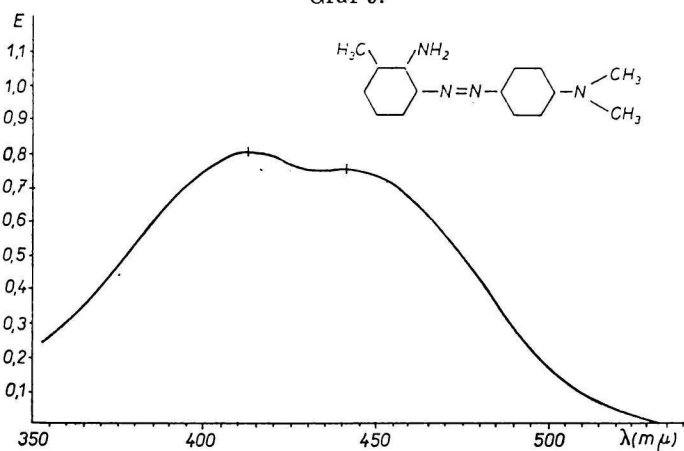
Graf 7.



Graf 8.



Graf 9.



Graf 10.

zácii *o*-aminoskupiny pri reakcii s tiofosgénom a bolo ich možné chromatograficky rozdeliť na príslušné *cis*-izoméry a *trans*-izoméry. Príslušné *cis*-izoméry a *trans*-izoméry je preto potrebné identifikovať pomocou absorpčných spektier v infračervenej, resp. viditeľnej a blízkej ultrafialovej oblasti, aby sa zistila jemná štruktúra týchto zlúčenín a príčiny nereaktivity aminoskupiny s tiofosgénom.

Infračervené spektrá

Cis-izomér a *trans*-izomér azobenzénu identifikoval pomocou infračervených spektier K. S. Tetlow [13], ktorý zistil tieto charakteristické maximá:

cis-azobenzén: 1330, 1225 cm^{-1} ,

trans-azobenzén: 1457, 970, 750 cm^{-1} .

Z rozboru infračervených spektier v tejto práci skúmaných *cis*-izomérov a *trans*-izomérov *o*-aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu vyplýva, že sa pri nich nachádzajú tie isté maximá podľa vlnových dĺžok a rozdiely sa javia len v rôznom stupni intenzity odpovedajúcich pásov. Menší rozdiel je pri maxime charakteristickom pre primárne amíny v oblasti 1300 cm^{-1} , kde väčšina *trans*-foriem javí intenzívnejšie maximum. Ďalej charakteristické maximum aromatických zlúčenín v oblasti 1600 cm^{-1} je pri *trans*-derivátoch posunuté k nižším vlnovým dĺžkam (na hodnotu $1616\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$). Podobne maximum v oblasti 1490 cm^{-1} charakteristické tiež pre aromatické systémy je pri väčšine *cis*-izomérov intenzívnejšie než pri príslušných *trans*-izoméroch.

Celkove možno povedať, že pri *cis*-izoméroch a *trans*-izoméroch sa javí rozdielnosť od ostatných aminozlúčenín v niektorých maximách aminoskupín, čo poukazuje na kvalitatívnu zmenu v tejto skupine. Pritom *trans*-izomér zdá sa, že má oproti ostatným aminoderivátom do určitej miery znížený aromatický charakter vyplývajúci z posunu, resp. zníženia intenzity pásiem charakteristických pre aromatické zlúčeniny. Zmena v charaktere absorpčných pásov aminoskupín pri nižších vlnových dĺžkach poukazuje na možnosť prítomnosti vodíkových mostíkov. *Cis*-izoméry a *trans*-izoméry uvedených *o*-aminoazoderivátov nie je však možné identifikovať na základe infračervených spektier.

Izotiokyanatá skupina sa v prípade 2-izotiokyanáto-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu prejavuje podobne ako pri izotiokyanátoch uvedených v predchádzajúcej práci [1] intenzívnym a širokým absorpčným pásom v oblasti 2100 cm^{-1} , ako aj menej intenzívnym maximom v oblasti 1430 cm^{-1} .

Viditeľné a blízke ultrafialové spektrá

Z grafov 6 až 10 a z tab. 2 vyplýva, že pri prvých štyroch *o*-aminoazových derivátoch, ktoré možno rozdeliť chromatograficky na príslušné *cis*-formy a *trans*-formy, *trans*-forma (žltá) sa prejavuje ostrým maximom v oblasti $361\text{--}364\text{ m}\mu$.

Naopak, *cis*-forma, ktorá je menej stabilná, prejavuje dve maximá (resp. inflexný bod), z ktorých prvé v oblasti $360\text{--}380\text{ m}\mu$ patrí *trans*-forme a je posunuté len vplyvom *cis*-formy z pôvodnej oblasti $361\text{--}364\text{ m}\mu$. Druhé maximum (resp. inflexný bod) v oblasti $436\text{--}455\text{ m}\mu$ prináleží vlastnej *cis*-forme. Toto maximum výrazne vyniká pri 2-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzéne, kde sa maximum v oblasti $360\text{ m}\mu$ vôbec nevyskytuje. Absorpčné maximum rovnovážnej zmesi *cis*-formy a *trans*-formy, ako vidieť na grafe 6, je veľmi blízke absorpčnému maximu oddelenej *cis*-formy, zatiaľ čo na grafe 7 prejavuje zmes *cis*-formy a *trans*-formy maximá jednotlivých izomérov, avšak do určitej miery posunuté v dôsledku skladania maxim.

Pri deriváte na grafe 9 sa maximum *cis*-formy vôbec neprejavuje a absorpčná krivka nadobúda len pretiahnutý tvar smerom k vyšším vlnovým dĺžkam.

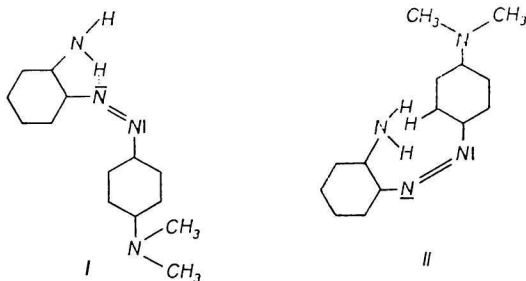
Zvláštne postavenie má 2-amino-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén, ktorý nie je možné rozdeliť na *cis*-formu a *trans*-formu a ako zmes prejavuje dve blízke absorpčné maximá pri 413 $m\mu$ a 442 $m\mu$.

K prácam W. R. Brodeho [4] a R. Sawického [5] možno podľa experimentálnych výsledkov vlastnej práce konštatovať toto:

1. W. R. Brode správne vystihol existenciu absorpčného maxima *cis*-formy vo viditeľnom svetle, a to v oblasti 450 $m\mu$, nebral však dostatočne do úvahy možnosti vzniku rozličných kruhov pri *cis*-izoméroch a *trans*-izoméroch.

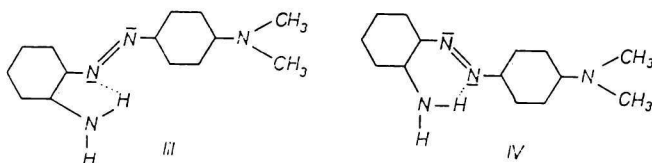
2. R. Sawicki vôbec nebral do úvahy *cis-trans*-izomériu 2-amino-4'-dimetylaminoazobenzénu, avšak správne vystihol možnosť uzavretia päťčlenného a šesťčlenného kruhu, ktoré sa v prvom prípade prejavi absorpčným maximom v oblasti 450 $m\mu$, kým v druhom prípade v oblasti 360 $m\mu$.

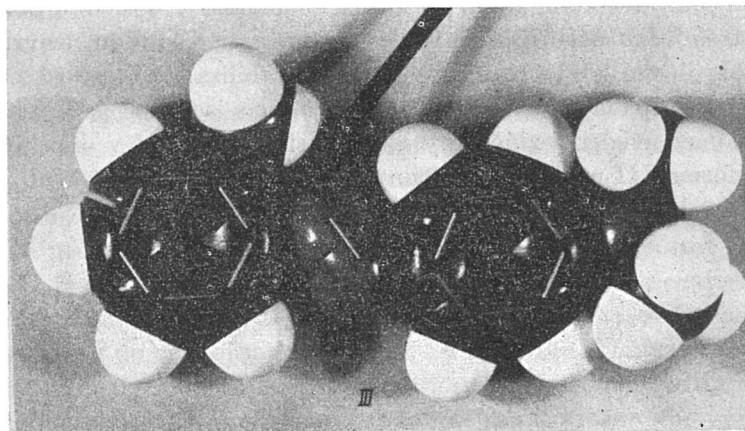
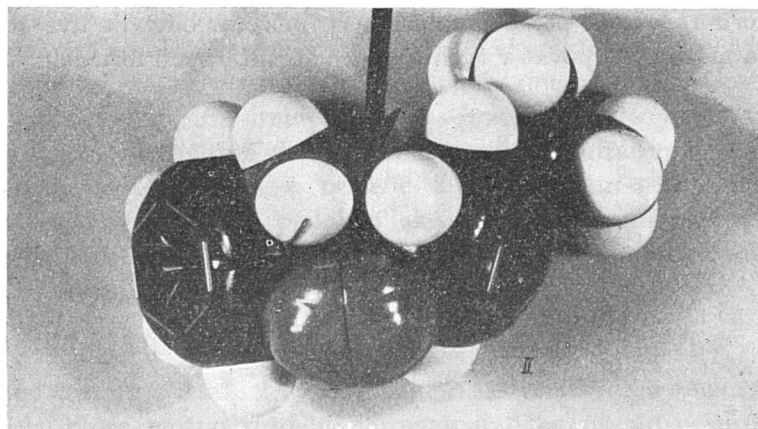
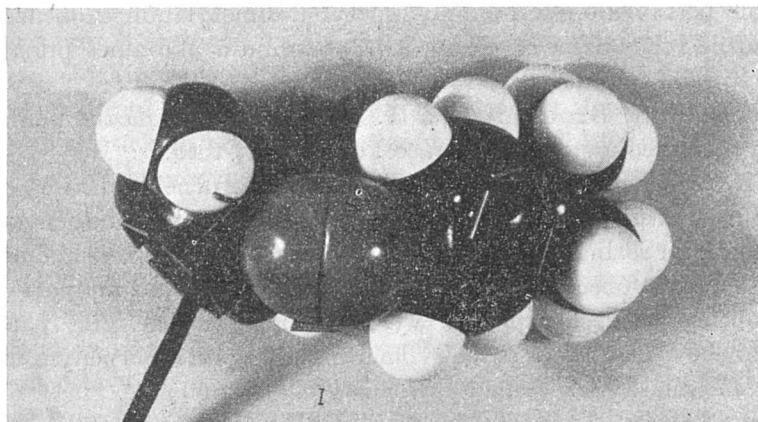
Analýzou usporiadania molekuly základného 2-amino-4'-dimetylaminoazobenzénu možno dospieť k tomu, že táto zlúčenina môže mať *cis*-formu a *trans*-formu, pričom pre obidva izoméry môžeme odvodiť dve štruktúry. *Cis*-forma môže vystupovať v týchto dvoch štruktúrnych formách:

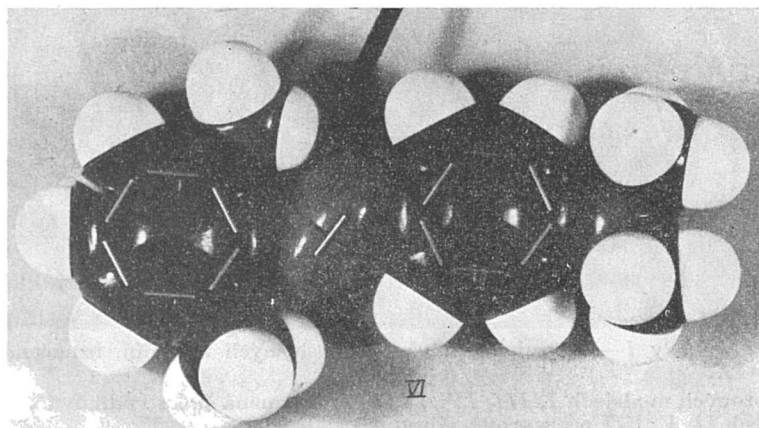
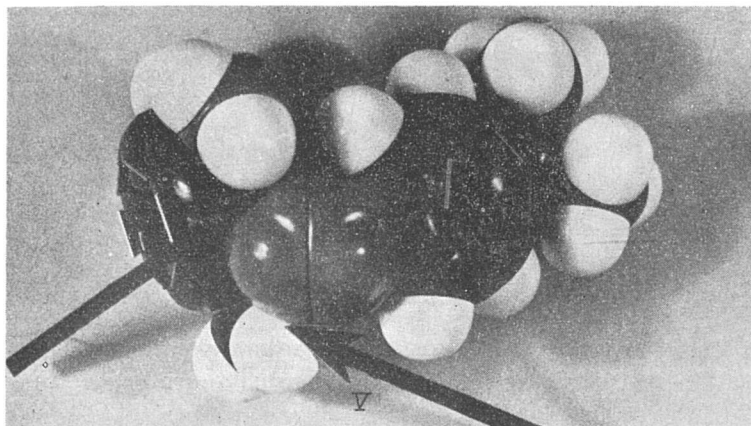
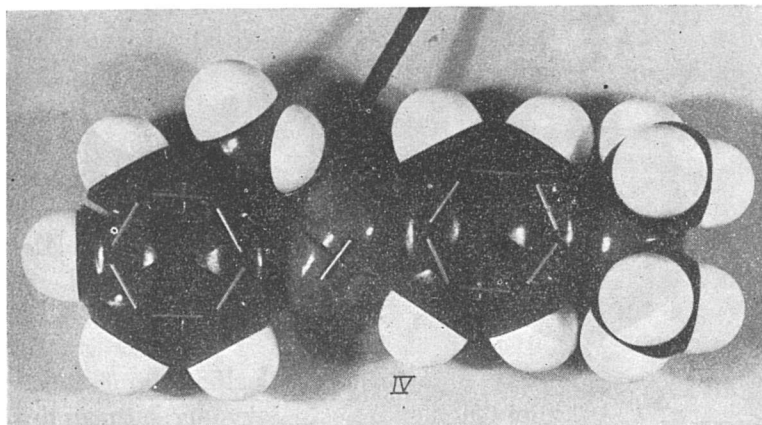


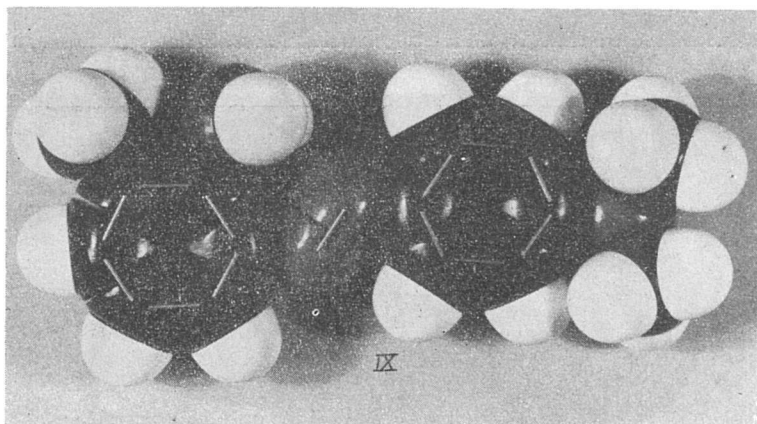
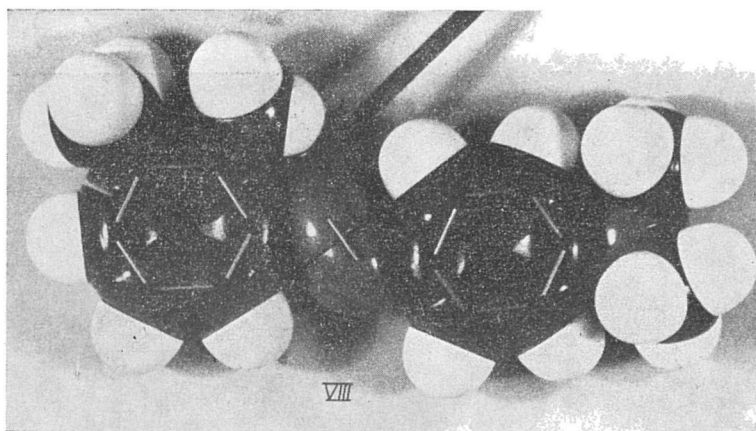
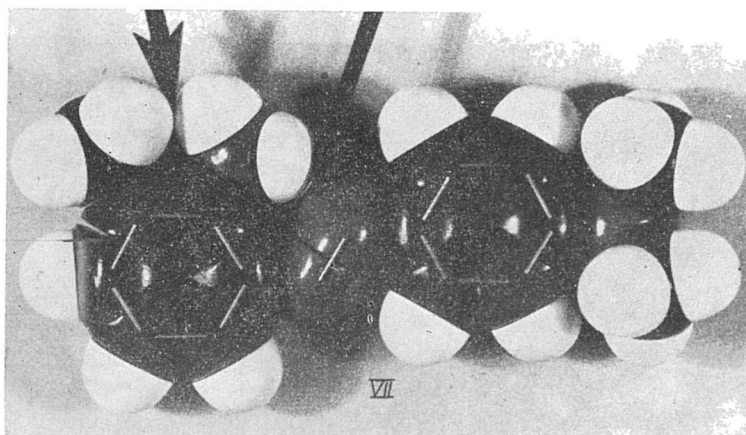
z ktorých forma *I* uzaviera päťčlenný kruh vodíkovou väzbou medzi aminoskupinou a β -azodusíkom, zatiaľ čo forma *II* nemôže v dôsledku polohy voľného elektrónového páru dusíka vzhľadom na aminoskupinu uzavrieť kruh. Päťčlenný kruh vznikajúci pri forme *I* pôsobí stabilizačne na *cis*-izomér, takže v skutočnosti pripadá do úvahy len táto forma *cis*-izoméru.

Trans-izomér uvedenej zlúčeniny môže vystupovať opäť v dvoch formách, z ktorých forma *III* uzaviera päťčlenný a forma *IV* šesťčlenný kruh pomocou vodíkovej väzby vodíka aminoskupiny s azodusíkom:









Kalotové modely *I—IX* vyjadrujú vzorce príslušných zlúčenín, označené v texte číslami *I—IX*.

Pri kalotových modeloch *I, III, IV, VI, VIII* znamená šípka vodíkovú väzbu, kým pri modeloch *II, V, VII* priestorovú zábranu.

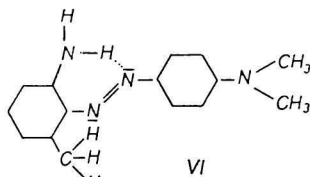
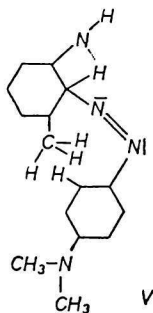
Ako je známe a konečne to vyplýva aj z práce R. Sawického [5], z týchto dvoch foriem *trans*-izoméru je v dôsledku prítomnosti vodíkovej väzby stabilnejšia forma *IV* so šesťčlenným kruhom oproti forme *III* s päťčlenným kruhom. Zásadne však nie je možné úplne vylúčiť *trans*-formu *III*, hoci jej päťčlenný kruh je napätejší, keďže vodíková väzba i v tomto prípade pôsobí značne stabilizačne.

Podľa záverov práce R. Sawického patrí absorpčné maximum v oblasti 360 $m\mu$ šesťčlennému kruhu a absorpčné maximum v oblasti 450 $m\mu$ päťčlennému kruhu. W. R. Brode [4] na základe skonštruovanej čiary vyplývajúcej z absorpčného maxima zmesi *cis*-izomérov a *trans*-izomérov azových farbív konštatoval, že *cis*-forma má v skúmanej oblasti 300—500 $m\mu$ maximum v okolí vyšších vlnových dĺžok (okolo 450 $m\mu$), zatiaľ čo *trans*-forma má maximum v okolí menších vlnových dĺžok (okolo 360 $m\mu$).

Z vlastných výsledkov získaných pri skúmaní spektier 2-amino-4'-dimetylaminoazobenzénu a jeho metylhomológov vyplýva, že v prípade derivátov na grafe 6 až 9 dochádza k vzniku stabilnej *trans*-formy, ktorá sa vyznačuje absorpčným maximom pri 360 $m\mu$, ktoré potvrdzuje šesťčlenný kruh pôsobením vodíkovej väzby (*IV*). Príslušné *cis*-formy sú oveľa labilnejšie a prejavujú sa len miernym maximom, resp. inflexným bodom v oblasti 450 $m\mu$, ktorý potvrdzuje päťčlenný kruh pôsobením vodíkovej väzby (*I*). Pri stabilizácii *cis*-foriem a *trans*-foriem sa uplatňuje priaznivý účinok *p*-dimetylaminskupiny (W. R. Brode [4]) a vodíkových väzieb (R. Sawicki [5]). Ak k týmto dvom vplyvom pristúpi stabilizujúci účinok metylovej skupiny v *p*-polohe (A. H. Cook [3]), nastane taká stabilizácia *cis*-formy, že táto môže v prípade 2-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu existovať bez toho, že by sa prešmykla na *trans*-formu. Túto skutočnosť plne potvrdzuje absorpčné maximum *cis*-formy v čistej forme, v ktorej sa neprejavuje maximum charakteristické pre *trans*-formu. Je to teda špeciálny prípad, keď sú obidve formy (*cis* a *trans*) natolko stabilizované, že sa môžu získať a udržať v čistej forme. Naopak, najviac je posunutá rovnováha smerom k *trans*-forme pri 2-amino-6-metyl-4'-dimetylaminoazobenzéne, kde izolovaná *cis*-forma neprejavuje maximum, ba ani inflexný bod v oblasti 450 $m\mu$ a vplyv jej prítomnosti sa prejavuje len pretiahnutím absorpčnej krivky *trans*-formy smerom k väčším vlnovým dĺžkam.

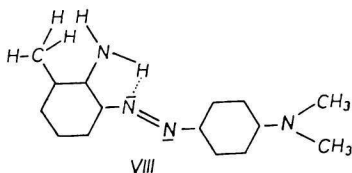
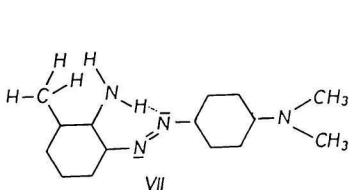
Príčinou rýchleho prešmyku *cis*-formy na *trans*-formu môže byť značná relatívna nestálosť *cis*-formy, spočívajúca v ťažkej možnosti uzavretia jej päťčlenného kruhu v dôsledku priestorovej zábrany, ktorú predstavuje metylová skupina v polohe 6.

Naopak, pri šesťčlennom kruhu *trans*-formy tohto derivátu nepredstavuje metylová skupina v polohe 6 nijakú priestorovú zábranu:



Na prevahu *trans*-formy poukazuje aj zmena farby izolovanej *cis*-formy na bledooranžovožltú, ktorá je veľmi blízka žltej farbe *trans*-formy.

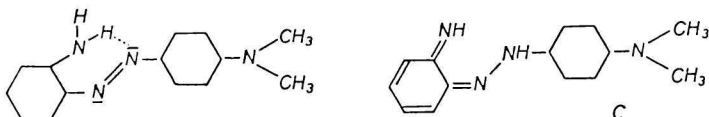
Zvláštne postavenie zo skúmaných *o*-aminoazoderivátov má 2-amino-3-metyl-4'-dimetylamoazobenzén. Je to jediná *o*-aminoazozlúčenina, z ktorej vznikol izotiokyanát a ktorá sa ďalej vyznačovala tou zvláštnosťou, že nebolo možné chromatograficky izolovať z nej žltú *trans*-formu. Z grafu 10 vyplýva, že maximum *trans*-formy v tomto prípade je posunuté smerom k vyšším vlnovým dĺžkam, čo je dôkazom, že táto *trans*-forma na rozdiel od ostatných *trans*-derivátov uzaviera päťčlenný kruh charakterizovaný práve absorpčným maximom pri väčších vlnových dĺžkach. Príčinou tejto *trans*-formy s päťčlenným kruhom je prítomnosť metylovej skupiny v susedstve aminoskupiny, ktorá môže brániť priestorove vzniku šesťčlenného kruhu, zatiaľ čo päťčlennému kruhu pravdepodobne nebráni:



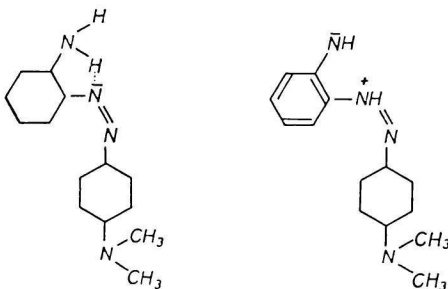
Z posledného vyplýva, že izotiokyanáty nevznikajú v prípade amínov, kde *trans*-forma tvorí vodíkovými väzbami stabilný šesťčlenný kruh, zatiaľ čo v prípade päťčlenej *trans*-formy s labilnejším kruhom môže reakcia s tiofosfénom prebehnúť.

Okrem priestorového pôsobenia metylovej skupiny sa v tomto prípade môže prejaviť i *orto*-pôsobenie metylovej skupiny, ktoré podporuje reaktivitu aminoskupiny.

Pri reakcii *o*-amínu s tiofosgénom treba brať do úvahy aj možnosť úplného presunu vodíka z aminoskupiny na α -azodusík:

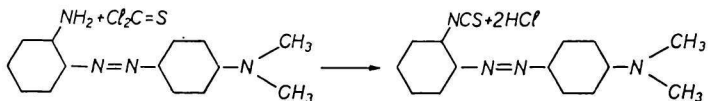


Tento presun na β -azodusík nemôže nastať pri *cis*-*o*-aminoazozlúčenine:

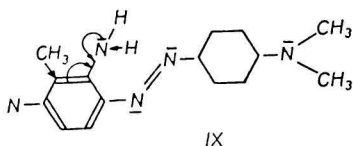


Štruktúra *C* síce nebola potvrdená infračerveným spektrom, kde charakteristické čiary pre azoskupinu zostali zachované, avšak niektoré chýbajúce maximá aminoskupín pri týchto derivátoch poukazujú na neprítomnosť, resp. zmenu v aminoskupine uvedených zlúčenín.

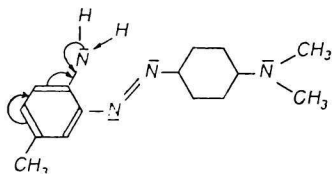
Štruktúra *C* by bola samozrejme úplnou prekážkou pre reakciu *o*-aminoazozlúčeniny s tiofosgénom, keďže α -aminoskupina nemá k dispozícii dva vodíky potrebné pre reakciu s tiofosgénom, ktorá môže nastať len pri voľnej aminoskupine:



Vzniku štruktúry *C* by mohla metylová skupina v polohe 3 predstavovať zábranu, a to v tom zmysle, že by svojím účinkom zabraňovala možnosti odštiepenia vodíka z aminoskupiny a naviazaniu tohto na azodusík:



Obdobne by však musela pôsobiť aj metylová skupina v polohe 5:



Keďže však posledný derivát nejaví vlastnosti obdobné 2-amino-3-metyl-derivátu, musíme predpokladať, že stabilizácia *trans*-izoméru vo forme stáleho šesťčlenného kruhu tvoreného vodíkovou väzbou môže zabraňovať reakcii amínu s izotiokyanátom a že reakcia 2-amino-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu s tiofosgénom by mohla byť umožnená priestorovým vplyvom metylovej skupiny, ktorá zabraňuje možnosti vzniku tohto stáleho šesťčlenného kruhu a umožňuje skôr len vznik labilnejšieho päťčlenného kruhu *trans*-formy, ktorý prejavuje reaktivitu s tiofosgénom.

Pri reakcii 2-amino-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu sa môže uplatniť i *orto*-pôsobenie metylovej skupiny, ktoré by podporovalo reakciu aminoskupiny s tiofosgénom na rozdiel od 2-amino-5-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu. O reaktivite *o*-aminoazoderivátov s tiofosgénom bude možné rozhodnúť až na základe širšieho materiálu rôzne substituovaných *o*-aminoazozlúčenín.

Ďakujem inž. dr. Štefanovi Kováčovi za vzornú prípravu infračervených spektier.

Súhrn

V práci sa opisuje syntéza 2-izotiokyanáto-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu, ako aj chromatografické rozdelenie ostatných *o*-aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu na príslušné *cis*-izoméry a *trans*-izoméry. Získaný izotiokyanát sa identifikoval pomocou infračerveného absorpčného spektra. *Cis*-izoméry a *trans*-izoméry nebolo možné identifikovať pomocou infračervených spektier, ale pomocou absorpčných maxim vo viditeľnej a blízkej ultrafialovej oblasti, kde *trans*-izoméry majú maximum v okolí 360 m μ a *cis*-izoméry v okolí 440 m μ .

Na základe rozboru spektrálnych údajov je v práci zdôvodnená reaktivita, resp. nereaktivita *o*-aminoskupiny derivátov dimetylaminoazobenzénu a tvorba päťčlenných, resp. šesťčlenných kruhov *cis*-foriem a *trans*-foriem prostredníctvom vodíkových mostíkov.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (IV) ПРИГОТОВЛЕНИЕ О-ИЗОТИОЦИАНАТОВЫХ ДЕРИВАТОВ ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА

КАМИЛ АНТОШ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе описывается синтез 2-изотиоцианато-3-метил-4'-диметиламиноазобензола и хроматографическое разделение остальных о-аминодериватов диметиламиноазобензола на соответствующие цис или транс-изомеры. Полученный изотиоцианат был идентифицирован при помощи инфракрасного абсорбционного спектра. Цис- и транс-изомеры не было можно идентифицировать при помощи инфракрасных спектров но при помощи абсорбционных максимумов в видимой и близкой ультрафиолетовой области, где транс-изомеры имеют максимум в области 360 $m\mu$ а цис-изомеры в области 440 $m\mu$.

На основании анализа спектральных данных в работе была объяснена реактивность или же нереактивность о-аминогруппы дериватов диметиламиноазобензола и получения 5- или же 6-членных колец цис- и транс-форм при помощи водородных мостиков.

Поступило в редакцию 10. 7. 1959 г.

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (IV) HERSTELLUNG VON O-ISOTHIOCYANSÄUREDERIVATEN DES DIMETHYLAMINOAZOBENZOLS

KAMIL ANTOŠ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese des 2-*Isothiocyano*-3-methyl-4'-dimethylaminoazobenzols, ebenso auch die chromatographische Trennung der übrigen o-Aminoderivate des Dimethylaminoazobenzols in die entsprechenden *cis*- und *trans*-Isomeren beschrieben. Der erhaltene *Isothiocyansäureester* wurde mittels des Infrarotabsorptionsspektrums identifiziert. Die *cis*- und *trans*-Isomeren konnten nicht mit Hilfe der Infrarotspektren identifiziert werden, dagegen aber mittels der Absorptionsmaxima im sichtbaren und im nahen ultravioletten Bereich, wo die *trans*-Isomeren ein Maximum nahe um 360 $m\mu$ und die *cis*-Isomeren nahe um 440 $m\mu$ aufweisen.

Auf der Grundlage der Analyse der Spektralangaben wird in dieser Arbeit die Reaktivität bzw. die Nichtreaktivität der o-Aminogruppe der Derivate von Dimethylaminoazobenzol und die Bildung von 5- bzw. 6-gliedrigen Ringen der *cis*- und *trans*-Formen mittels Wasserstoffbrücken begründet.

In die Redaktion eingelangt den 10. 7. 1959

LITERATÚRA

1. Antoš K., Chem. zvesti 14, (1960). — 2. Cook A. H., J. Chem. Soc. (London) 1938, 876. — 3. Cook A. H., Jones D. G., J. Chem. Soc. (London) 1939, 1309. — 4. Brode W. R., Gould J. H., Wyman G. M., J. Am. Chem. Soc. 74, 4691 (1952). — 5. Sawicki R., J. Org. Chem. 22, 915 (1957). — 6. Noelting E., Stoecklin L., Ber. 24, 564 (1891). — 7. Winterfeld K., *Praktikum der organischen präparativen pharmazeutischen Chemie*, Dresden 1950. — 8. Gattermann L., Ber. 18, 1483 (1886). — 9. Noyes W. A., J. Am. Chem. Soc. 10, 475 (1888). — 10. Page H. J., Heasman B. R., J. Chem. Soc. (London) 123, 3238 (1923).
11. Elson L. A., Gibson Ch. S., Johnson J. D. A., J. Chem. Soc. (London) 1929, 2739. — 12. Reverdin F., Crepieux P., Ber. 33, 2498 (1901). — 13. Tetlow K. S., Research 3, 187 (1950).

Do redakcie došlo 10. 7. 1959

Adresa autora:

Inž. Kamil Antoš, kandidát chemických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.