

# STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1

1979

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: **Prof. I. VLAD**

REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI: **Prof. I. HAIDUC, prof. I. KOVÁCS, prof. I. A. RUS**

COMITETUL DE REDACȚIE CHIMIE: **Prof. L. KÉKEDY, prof. C. LITEANU, prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU, conf. Z. ANDREI (redactor responsabil), conf. S. MAGER, conf. E. VARGHA (secretar de redacție)**

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### CHEMIA

1

---

 Redacția: 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 1 34 50
 

---

#### SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

Omagiu tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU cu ocazia aniversării zilei de naștere ● Hommage à l'Académicien Dr Ingénieur ELENA CEAUȘESCU à l'occasion de son anniversaire . . . . .	3
A. PĂTRUȚ, C. STANISAV, V. V. PĂTRUȚ, Cinetica și mecanismul reacției de transfer de electroni în sistemul $\text{Co}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ în prezența anionului polifosfat ● Kinetics and Mechanism of the Electron Transfer Reaction in the $\text{Co}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ System, in the Presence of Polyphosphate Anion . . . . .	5
S. GOCAN, E. KONDOR, Studiul separării produșilor obținuți la sinteza 2-metoxifenotiazinei (I). Separarea prin cromatografia ascendentă pe strat subțire de înaltă eficiență ● The Separation Study of the Products Obtained by the Synthesis of 2-Methoxyphenothiasine (I). Separation by Ascendent Thin Layer Chromatography of High Efficiency . . . . .	10
S. GOCAN, E. KONDOR, Studiul separării produșilor obținuți la sinteza 2-metoxifenotiazinei (II). Separarea prin cromatografia circulară pe strat subțire de silicagel-R de înaltă eficiență ● Separation of the Products Obtained by the Synthesis of 2-Methoxyphenothiasine (II). Separation by Circular Chromatography on High Performance Thin Layer Plates Silicagel-R . . . . .	15
F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI, M. SOMAY, On the Dioximine Complexes of Transition Metals (LIII). Polarographic Behaviour of some Sulfito-bis-dimethylglyoximine Complexes of Cobalt (III) ● Despre dioximino-complecși metalelor tranziționale (LIII). Comportarea polarografică a unor sulfito-complecși bis-dimetilgloximato-cobaltici . . . . .	19
E. HOPÂRTEAN, E. RĂDULESCU, Ion-Selective Membrane-Electrodes for Organic Analysis (III). Picrate-Selective Liquid Membrane-Electrode ● Electrozi membrane ion selectivi pentru analiza organică (III). Electrode membrana lichid picrat-selectiv . . . . .	23
C. MAKKAY, M. MAKKAY, Derivați cumarinici (I). Obținerea unor derivați ai 3-acetil-4-hidroxi-cumarinei ● Coumarin Derivatives (I). Synthesis of some 3-Acetyl-4-hydroxy-coumarin Derivatives . . . . .	28
S. MAGER, I. HOPÂRTEAN, M. HORN, I. GROSU, $^1\text{H}$ -NMR Spectra and Stereochemistry of some 2,5-Substituted 1,3-Dioxanes ● Spectrele $^1\text{H}$ -RMN și stereochimia unor 1,3-dioxani 2,5-substituiți . . . . .	32

S. GOCAN, C. KONNERT, Separarea unor zaharuri pe straturi din pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă ● The Separation of some Sugars on Polyamide Impregnated Glass Powder Thin Layer Plates . . . . .	39
V. FĂRCĂȘAN, A. DONEA, Schiff's Bases from 2-Phenyl-4-(4'-amino-phenyl)-thiazole and 4-amino-biphenyl ● Baze Schiff de la 2-fenil-4-(4'-amino-fenil)-tiazol și 4-aminobifenil . . . . .	42
L. ZADOR, I. MUREȘAN, Studiul conductometric al poliacidului acrilic în amestecuri apă-etanol ● Conductometric Study of Polyacrylic Acid in Water-Ethanol Mixtures . . . . .	47
I. MUREȘAN, E. CÂMPIAN, Cinetica descompunerii cu iod a unor complecși acetilenici ai dicobalt octacarbonilului (I). Cyclohexilacetilenil carbinol dicobalt hexacarbonilul (CADH) ● The Kinetics of the Oxidative Decomposition of some Acetylenic dicobalt Hexacarbonyls with Iodine (I). Cyclohexylacetylenyl Carbinol Dicobalt Hexacarbonyl . . . . .	52
E. CÂMPIAN, I. MUREȘAN, Cinetica descompunerii cu iod a unor complecși acetilenici ai dicobalt octacarbonilului (II). Fenilacetilen dicobalt hexacarbonilul (FADH) ● The Kinetics of the Oxidative Decomposition of some Acetylenic Dicobalt Hexacarbonyls with Iodine (II). Phenylacetylene Dicobalt Hexacarbonyl . . . . .	57
M. IONESCU, H. KOLCK, Zur Frage der Photochemischen Umlagerung aromatischer Azoxyverbindungen in Monomer Lösungen ● Asupra transpoziției fotochimice a azoxiderivaților aromatici în soluție de monomeri . . . . .	62
M. VAGAONESCU, I. BALDEA, M. POPOVICI, S. BACIU, Kinetics of the Reaction between 2,4-Dinitrohalogenobenzene and Pyridine ● Cinetica reacției 2,4-dinitrohalogenbenzenului cu piridina . . . . .	68
GH. MARCU, E. FLOREAN, M. TOMUȘ, Studiul combinațiilor complexe a Pd(II) cu unii derivați de 1-acil-4-ariltiosemicarbazidă ● Study of Complex Compounds of Pd(II) with some Derivatives of 1-Acyl-4-arylthiosemicarbaside . . . . .	74

## OMAGIU

### TOVARĂȘEI ACADEMICIAN DOCTOR INGINER ELENA CEAUȘESCU CU OCAZIA ANIVERSĂRII ZILEI DE NAȘTERE

La 7 ianuarie 1979 tovarășa academician dr. ing. ELENA CEAUȘESCU sărbătorește împreună cu întregul popor aniversarea zilei sale de naștere.

Remarcabilă personalitate a vieții politice și cultural științifice românești, tovarășa academician Elena Ceaușescu s-a impus ca o mare luptătoare pentru dreptate socială a națiunii, bucurându-se de o profundă stimă și prețuire din partea întregului popor.

Neobosita activitate revoluționară, desfășurată cu responsabilitate și curaj încă din frageda tinerețe, alături de cel mai iubit fiu al poporului român, tovarășul Nicolae Ceaușescu, constituie un exemplu de dăruire, abnegație și devotament pentru cauza socialismului și comunismului în România.

Continuând valoroasa tradiție a unor școli științifice românești de înaltă ținută, tovarășa academician Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, își consacră întreaga capacitate creatoare unui domeniu de vîrf al științei contemporane, chimia, unul din factorii cei mai dinamici ai creșterii producției materiale și progresului tehnic.

Mărturie a unei activități perseverente și plină de pasiune sînt valoroasele cercetări cu caracter fundamental și aplicativ realizate sub conducerea tovarășei academician Elena Ceaușescu în domeniul sintezei compușilor macromoleculari, al cineticii polimerizării, al chimiei polimerilor și cauciucului. Volumul *Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari*, editat în limbile română, engleză, germană și greacă, s-a impus ca o lucrare științifică de mare valoare teoretică și practică. La acestea se adaugă o serie de cercetări breveteate privind elaborarea unor procedee pentru copolimerizarea butadienei cu stirenul, procedee pentru separarea și purificarea izoprenului și altele.

Înaltele calități ale omului de știință, pasionat și preocupat de integrarea cercetării cu producția, se împletesc armonios cu cele de excelent organizator și coordonator al activității de cercetare științifică și tehnologică. În calitate de director general al Institutului Central de Chimie, tovarășa academician Elena Ceaușescu îndrumă și coordonează cu competență activitatea a peste 27 de unități de cercetare, cuprinzînd cîteva mii de specialiști din institutele de cercetări chimice și catedrele învățămîntului superior.

Înființat în 1970, pe baza unei concepții științifice moderne și sub conducerea nemijlocită a tovarășei academician Elena Ceaușescu, Institutul Central de Chimie a devenit în acești ani forul coordonator al cercetării științifice în

domeniul chimiei, concentrând toate forțele asupra problemelor majore, la rezolvarea cărora și-a adus o importantă contribuție. Astfel, numai în ultimul an, mai mult de un sfert din producția industriei noastre chimice a fost realizat pe baza cercetărilor românești, multe dintre ele avînd un caracter original și făcînd obiectul a numeroase brevete înregistrate la noi și în alte țări. Devenind un veritabil etalon de organizare și integrare a cercetării și ingineriei tehnologice cu producția și învățămîntul, Institutul Central de Chimie a obținut an de an rezultate de înaltă performanță și prestigiu în domeniul cercetării fundamentale și aplicative.

Vasta activitate social-politică, științifică, capacitatea de muncă și creație, împletite cu grija pentru prezentul și viitorul învățămîntului și științei românești, au asigurat tovarășei academician Elena Ceaușescu o prestigioasă recunoaștere internațională, care și-a găsit o elocventă ilustrare în ultimii ani prin numeroase titluri și distincții onorifice acordate de importante foruri științifice din străinătate: Doctor Honoris Causa al Universităților din Buenos Aires, Bahia Blanca, Manila, Yucatan și Teheran; membru activ al Academiei de Științe din New York și membru corespondent al Academiei din Atena; membru de onoare al Societății Internaționale de Chimie Industrială, al Societății de Știință a Polimerilor (Japonia), al Societății de Chimie din Mexic, al Colegiului Chimistilor și Inginerilor Chimisti din Costa Rica, al Consiliului Universității Centrale din Ecuador, al Institutului American al Chimistilor, al Institutului Ecuatorian de Științe Naturale, al Academiei de Arte și Științe din Ghana, al Academiei de științe a statului Illinois — S.U.A., al Institutului Regal de Chimie din Marea Britanie; profesor onorific al Universității Naționale de Inginerie din Lima și al Politehnicii Londrei Centrale; profesor universitar extraordinar al Universității Naționale Autonome din Mexic.

Aceste distincții ale unor foruri de reputație internațională care omagiază personalitatea tovarășei academician Elena Ceaușescu în domeniile educației și cercetării științifice, constituie totodată o recunoaștere a meritelor științei românești pe care o reprezintă și a prestigiului internațional de care țara noastră se bucură în prezent.

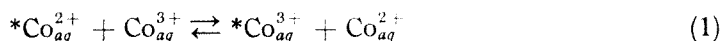
Fiind preocupată de făurirea unei lumi mai bune și mai drepte, tovarășa academician Elena Ceaușescu desfășoară o vastă și susținută activitate pentru intensificarea relațiilor de colaborare și prietenie dintre toți oamenii de știință, pentru punerea științei în slujba păcii, progresului și prosperității popoarelor.

Dînd expresie celor mai profunde sentimente de stimă și aleasă prețuire, cu ocazia aniversării zilei de naștere urăm din toată inima ilustrului om de știință, tovarășei academician Elena Ceaușescu, ani îndelungași de viață, sănătate și putere de muncă, noi și mari succese în întreaga operă pe care o desfășuiește.

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DE TRANSFER DE ELECTRONI ÎN SISTEMUL  $\text{Co}_{aq}^{2+}/\text{Co}_{aq}^{3+}$  ÎN PREZENȚA ANIONULUI POLIFOSFAT

ADRIAN PĂTRUȚ, COSTA STANISAV, VALERIA-VERONICA PĂTRUȚ

O serie de articole din literatura de specialitate sînt dedicate reacției de transfer de electroni între aqua-ionii cobaltului (II) și (III), urmărită prin metoda schimbului izotopic [1,2]:



Această lucrare își propune să studieze efectul prezenței suplimentare în sistem al unor anioni polimeri capabili să fixeze prin legături electrostatice complecși de cobalt (II) și (III). În cazul nostru, anionul polimer a fost cel de polifosfat.

Prin măsurători cinetice s-a urmărit viteza de transfer a electronului între cei doi ioni complecși fixați pe polifosfat. Compararea rezultatelor cu cele obținute de alți autori, fără perturbații datorate prezenței suplimentare în sistem a unor polianioni, a permis formularea unor concluzii cu privire la influența anionului polifosfat asupra cineticii și mecanismului procesului.

**Partea experimentală. Reactivi.** Ca sursă de  $\text{Co}_{aq}^{2+}$  s-a folosit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. „Reactivul” București, din care s-au preparat soluții al căror titru a fost stabilit prin titrare cu EDTA în prezența de murexid [3].

Complexul  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  a fost marcat cu o soluție de  $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (IFA-Măgurele).

Ca sursă de  $\text{Co}_{aq}^{3+}$  s-a folosit  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ . Complexul a fost preparat sub formă de soluție după o rețetă indicată în lucrarea [4], cu specificarea că în loc de  $\text{NaHCO}_3$ , s-a folosit  $\text{KHCO}_3$ . Titrul soluției a fost stabilit iodometric.

Polifosfatul de sodiu,  $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  a fost preparat prin calcinarea  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  anhidru la  $900^\circ\text{C}$ , urmată de o răcire bruscă a topiturii transparente. Soluțiile de polifosfat au fost proaspăt preparate pentru a evita hidroliza.

S-a folosit  $\text{HClO}_4$  70% ( $d = 1,64$ ), p.a. „Merck”.

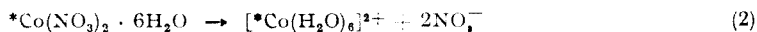
Pentru reținerea ionului  $\text{Co}_{aq}^{2+}$  s-a folosit cationitul Amberlite IR 120 (50 - 100 mesh), forma H.

Pentru diferite reacții au mai fost întrebuințate următoarele substanțe: EDTA p.a. „Chemapol”,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  p.a. „Reactivul” și KI p.a. „Reactivul”.

**Aparatura.** În intervalul scurt al reacției, temperatura a fost menținută constantă într-un vas de sticlă, cu recirculare a apei, răcit cu gheață. Variațiile de temperatură măsurate nu au depășit  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

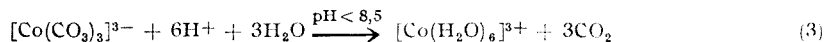
Pentru măsurarea activităților s-a folosit un detector Geiger-Müller tip „STS-8” cuplat cu un numărător de impulsuri tip „Tesla”.

**Modul de lucru.** Într-un balon A s-a introdus o soluție de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , marcat cu  $^{60}\text{Co}$  și polifosfat de sodiu. Prin ionizarea compusului dizolvat:



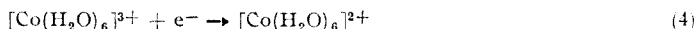
în soluție apare aqua-complexul  $\text{Co}_{aq}^{2+}$  care este fixat electrostatic pe anionul polifosfat printr-un proces rapid de asociere ionică.

Într-un alt balon, B, s-a introdus o soluție de  $K_3[Co(CO_3)_3]$   $10^{-2}$  M,  $HClO_4$   $10^{-1}$  M și polifosfat de sodiu. În mediul puternic acid, complexul inițial trece în aqua-complex:



Și în acest caz, ionul complex  $Co_{aq}^{3+}$  este fixat electrostatic pe anionul polifosfat.

Cele două baloane au fost termostatate. Menționăm că timpul de termostatare nu a depășit 15 minute, deoarece, peste acest interval, în calcule vor trebui introduse corecții datorită reacției de descompunere a aqua-complexului de cobalt (III), care nu ar mai putea fi neglijată:



La momentul  $t = 0$  s-a amestecat conținutul celor două baloane și au început măsurătorile cinetice. La intervale de timp stabilite s-au extras probe de câte 2 ml, care au fost trecute peste o micro coloană cu cationit Amberlit IR 120 (forma H). Coloana reține ionul complex  $Co_{aq}^{2+}$  în proporție de 96,2%, în timp ce ionul complex  $Co_{aq}^{3+}$  trece în eluat. S-a măsurat activitatea eluatului, care crește în timp datorită schimbului izotopic ce are loc conform ecuației (1).

S-a putut stabili pe această cale o relație simplă între concentrația ionului  $Co_{aq}^{3+}$  marcat, format prin schimb izotopic, și timpul de reacție. Această relație a permis determinarea parametrilor cinetici ai reacției.

**Interpretarea rezultatelor.** *Determinarea constantelor de viteză.* Rezultatele au fost interpretate folosind o ecuație de viteză de reacție de ordinul II, de tipul:

$$\frac{dx}{dt} = k [Co^{2+}][Co^{3+}] \quad (5)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x), \quad (6)$$

unde:

$k$  = constanta de viteză

$a$  = concentrația inițială a ionului complex  $Co_{aq}^{2+}$

$b$  = concentrația inițială a ionului complex  $Co_{aq}^{3+}$

$x$  = concentrația complexului transformat, la momentul  $t$

$t$  = timpul de reacție.

Întrucît, inițial, concentrațiile reactanților sînt egale  $a = b$ , ecuația (6) devine:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \quad (7)$$

care prin integrare dă:

$$\frac{1}{a - x} = \frac{1}{a} = -kt \quad (8)$$

Se observă că o reprezentare grafică a relației (8) în coordonate  $\frac{1}{a - x} = f(t)$  va permite calcularea constantei de viteză din panta dreptei.

La stabilirea concentrațiilor  $a - x$  pentru diferiți timpi de reacție s-au făcut corecții de activitate, datorită faptului că ionul complex  $Co_{aq}^{2+}$  nu este reținut complet.



Așezarea foarte bună a punctelor experimentale pe dreptele  $\frac{1}{a-x} = f(t)$  (fig. 1) atestă că ordinul global de reacție este egal cu II.

Valorile constantelor de viteză la diferite temperaturi, deduse din panta dreptelor cinetice, sînt prezentate în tabelul 1.

Calcularea energiei și entropiei de activare. Cunoscînd dependența constantei de viteză de temperatură (vezi tabelul 1) și luînd relația Arrhenius sub formă logaritmică:

$$\log k = \log A - \frac{1}{2,303 RT} E^* \quad (9)$$

unde:

- $A$  = factorul de frecvență
- $R$  = constanta gazelor
- $T$  = temperatura absolută
- $E^*$  = energia de activare,

se poate trasa dreapta Arrhenius în coordonate  $\log k = f(1/T)$ . Din panta dreptei (fig. 2) s-a calculat că valoarea energiei de activare este de:

$$E^* = 16,80 \text{ kcal/mol}$$

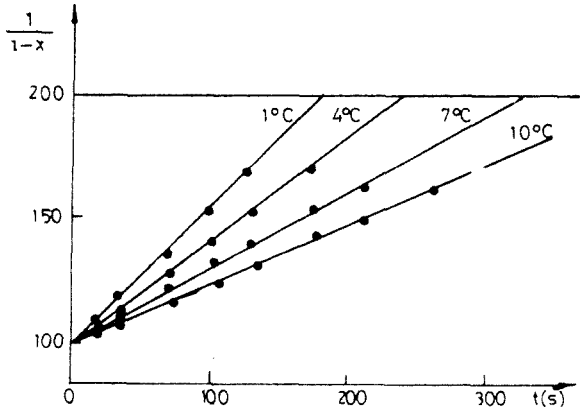


Fig. 1. Dreptele cinetice pentru reacția de schimb izotopic prin transfer de electroni:  $\text{Co}_{aq}^{3+} + \text{Co}_{aq}^{3+}$  - asistat de anionul polifosfat la diferite temperaturi.

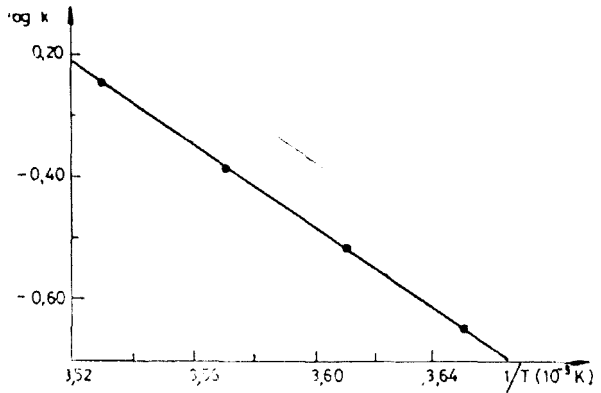


Fig. 2. Dreapta Arrhenius pentru reacția de schimb cu transfer de electroni asistat de anionul polifosfat.

Tabel 1

Valorile constantei de viteză de reacție la diferite temperaturi

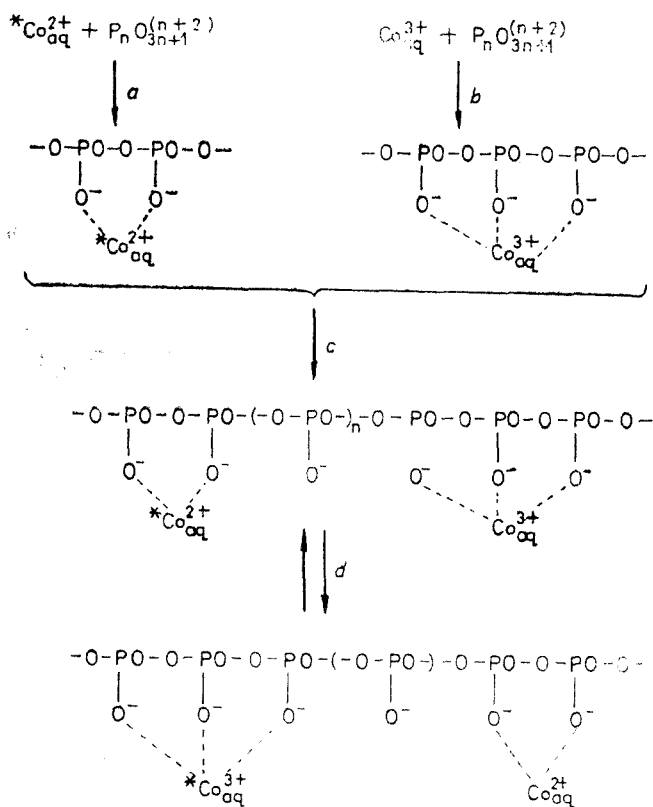
Nr.	$\text{Co}_{aq}^{2+}$ (M)	$\text{Co}_{aq}^{3+}$ (M)	$\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$ (M in monomer)	$\text{HClO}_4$ (M)	$T$ (°C)	$k$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
1					1	0,23
2	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	8,0 · 10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>	4	0,31
3					7	0,42
4					10	0,56

Activitatea inițială a soluției de  $\text{Co}_{aq}^{2+}$  a fost de:  $\Lambda_0 = 2025 \text{ puls min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$

Cu ajutorul formulei lui Eyring s-a calculat că valoarea entropiei de activare este:

$$\Delta S^* = -2 \text{ u.e.}$$

*Mecanismul reacției de transfer de electroni.* Inițial, cei doi reactanți separați au fost puși în contact cu anionul polifosfat, avînd loc procese electrostatice de asociere ionică redate prin ecuația 10 (a și b). După amestecarea celor două soluții a început reacția de transfer de electroni propriu-zisă, așa cum se indică prin ecuația 10 (c și d).



Se observă că anionul polifosfat este fixat în sfera externă de coordinare a celor doi ioni complecși împreună cu moleculele de solvent. Transferul electronului se face prin sfera externă, fie prin lanțul de polifosfat, fie prin intermediul solventului. Probabil că trebuie admise ambele posibilități. Deocamdată nu dispunem de suficiente informații pentru a face estimări cantitative care să permită o stabilire a ponderii lor. Procesele de acest tip decurg după un mecanism sferă-externă asistat de polifosfat, în timp ce în sistemul  $Co_{aq}^{2+}/Co_{aq}^{3+}$  neperturbat avem de-a face cu un transfer de electroni ce se petrece după un mecanism sferă-externă.

S-a arătat că lucrarea de față a urmărit să studieze influența anionului polifosfat asupra cineticii și mecanismului reacției de transfer de electroni în sistemul  $\text{Co}_{aq}^{2+}/\text{Co}_{aq}^{3+}$ . Întrucât influența anionului polifosfat asupra mecanismului de reacție a fost deja prezentată, să urmărim în continuare influența acestuia asupra cineticii de reacție, prin compararea valorilor constantei de viteză. Din literatură [2] s-a găsit că pentru sistemul neperturbat valoarea constantei de viteză este:

$$k = 0,75 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (0^\circ\text{C})$$

Valoarea constantei de viteză la  $0^\circ\text{C}$  pentru sistemul perturbat cu anionul polifosfat s-a obținut prin extrapolarea dreptei Arrhenius (fig. 2) și este egală cu:

$$k = 0,20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (0^\circ\text{C})$$

Prin compararea constantelor de viteză se ajunge la concluzia că schimbul electronului în sistemul  $\text{Co}_{aq}^{2+}/\text{Co}_{aq}^{3+}$  decurge de circa 4 ori mai lent în prezența anionului polifosfat (aflat într-un raport de 40:1 monomer  $\text{PO}_3^-$  față de reactanți).

Ar putea părea destul de ciudat faptul că s-a calculat valoarea energiei de activare la o reacție care se desfășoară prin efect tunel, străpungerea unei bariere de potențial. Ce semnificație mai poate avea în acest caz înălțimea barierei? Unii autori au arătat că la multe reacții care decurg prin efect tunel, cum este și cazul celei studiate, se presupune că tunelarea electronului este precedată de o regrupare a sferelor de coordinare care duce la configurație mai favorabilă transferului de electroni [5]. Atunci când acest proces este mai lent decât tunelarea propriu-zisă, și determină el cinetica reacției, dependența constantei de viteză de temperatură respectă destul de bine legea Arrhenius, fapt care permite calcularea unei energii de activare.

(Intrat în redacție la 9 noiembrie 1977)

#### BIBLIOGRAFIE

1. N. A. Bonner, J. P. Hunt, J. Amer. Chem. Soc., **74**(7), 1866 (1952).
2. N. A. Bonner, J. P. Hunt, J. Amer. Chem. Soc., **82**(15), 3826 (1960).
3. C. Liteanu, E. Hopirtean, Chimie analitică cantitativă, ediția a VI-a. Ed. didactică și pedagogică, București, 1972, p. 587.
4. J. A. Bauer, C. E. Bricker, Analyt. Chem., **37**(12), 1461 (1965).
5. R. J. Marcus, B. Zwolinski, H. Eyring, J. Phys. Chem., **58**, 432 (1954).

#### KINETICS AND MECHANISM OF THE ELECTRON TRANSFER REACTION IN THE $\text{Co}_{aq}^{2+}/\text{Co}_{aq}^{3+}$ SYSTEM, IN THE PRESENCE OF POLYPHOSPHATE ANION

(S u m m a r y)

From kinetic measurements the rate constant, and the activation energy were calculated. A comparison of the rate constant with literature data for the unperturbed system shows that at  $0^\circ\text{C}$  the electron transfer rate is about four times slower in the presence of polyphosphate anion, present in 40:1 ratio monomer/reacting ions ( $k = 0,20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  versus  $0,75 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

The reaction mechanism, which is of „external sphere” type in the unperturbed system, becomes of „polyphosphate assisted external sphere” type in the perturbed system.

## STUDIUL SEPARĂRII PRODUȘILOR OBTINUȚI LA SINTEZA 2-METOXIFENOTIAZINEI (I)

Separarea prin cromatografia ascendentă pe strat subțire de înaltă eficiență

S. GOCAN și EVA KONDOR

Datorită numărului mare de medicamente (sedative) cu schelet fenotiazinic problema analizei acestora apare frecvent în laboratoarele cu profil farmaceutic.

Cromatografia pe strat subțire permite efectuarea unui control rapid al purității sau a stabilității în timp a substanței de studiat. F i k e [1] studiază comportarea cromatografică a unui număr mare de derivați fenotiazinici pe silicagel G bazic, utilizând o serie de eluenți de polarități diferite, încercând să coreleze comportarea cromatografică cu structura lor chimică. Un studiu asemănător a fost făcut și de M o z a și colab. [2].

P a u l u s [3] și C o c h i n și D a l y [4] studiază un număr mare de fenotiazine pe silicagel neutru, pH-ul alcalin al eluentului fiind asigurat de adaosul de amoniac [3] sau trictanolamină [4].

În vederea optimizării procesului de separare a fenotiazinelor K r a u s și D u m o n t [5] au utilizat tehnica gradientului ortogonal de pH de fază staționară (silicagel GF<sub>254</sub>). Eficiența maximă de separare a fenotiazinelor se atinge în domeniul de pH = 8,5 în cazul eluției cu benzen-acetonă (7 : 3 v/v).

Rezultatele bune în separarea anumitor medicamente fenotiazinice au fost obținute și pe straturi de celuloză [6,7] și alumină [7].

O problemă importantă în acest domeniu o constituie instabilitatea ridicată a derivaților fenotiazinici. Aceștia se oxidează rapid chiar și sub acțiunea oxigenului din aer dând naștere la sulfoxizi și sulfone. Procesul a fost studiat de S e n o și colab. [8] pentru cazul proclorperazinei identificând cromatografic 11 produși de oxidare ai acestuia. Conversia derivaților fenotiazinici în sulfoxidii corespunzători pe strat de silicagel este analizată și de alți autori [9–11]. C o n s t a n t i n e s c u și E n a c h e [12] și-au propus separarea și identificarea componentelor amestecului format din fenotiazină, difenilamină și compușilor de oxidare ai fenotiazinei folosind straturi subțiri de alumină G și eluent toluen-eter de petrol (3 : 7 v/v).

În prezenta lucrare s-a studiat prin cromatografia pe strat subțire de silicagel-R de înaltă eficiență separarea, izolarea și stabilitatea 2-metoxifenotiazinei din două produse de sinteză (primul brut iar al doilea recristalizat).

**Partea experimentală.** A. *Studiul separării 2-metoxifenotiazinei din produșii de sinteză.* Soluțiile de testat s-au preparat prin dizolvare în 10 ml acetonă a 0,5 g din produsul de sinteză brut (proba nr. 1) și respectiv din produsul recristalizat (proba nr. 2). S-au utilizat plăci de 10 × 14 cm cu un strat subțire de 0,20 mm de silicagel-R de înaltă eficiență (granulația medie de aproximativ 10 μm [13]). Plăcile s-au făcut cu liant organic [14] și au fost utilizate după o uscare la aer timp de 24 ore. Developarea s-a făcut în cameră-S, utilizând următorii eluenți: benzen-acetonă-acid acetic glacial (40 : 10 : 1, v/v) și benzen-etanol-amoniac 35% (50 : 10 : 5, v/v). Ca probe de analizat s-au aplicat spoturi conținând 3 μl din probele 1 și 2. Timpul necesar parcurgerii

unei distanțe de 10 cm a fost de 90–100 minute. Cromatoplaca uscată la aer după dezvoltare s-a pulverizat cu o soluție apoasă de 40% acid sulfuric (15) în urma căreia spoturile componentilor s-au colorat diferit (tabelul 1).

Tabel 1

Valorile  $R_f$  și culorile corespunzătoare diferitelor spoturi din produsul de sinteză al 2-metoxifenotiazinei

Strat subțire :		Silicagel-R de înaltă eficiență				Culoarea dată cu $H_2SO_4$ 40%
Eluent :		Benzen-etanol- $NH_3$ (50 : 10 : 5, v/v)		Benzen-acetonă-acid acetic glacial (40 : 10 : 1, v/v)		
Proba de analizat		Proba		Proba		
		2	1	2	1	
Nr. spot		2	1	2	1	
1		0,05	0,05	0,36	0,36	maro
2		0,43	—	0,54	—	roz — albastru
3		0,65	0,65	—	—	albastru
4		0,68	0,68	0,71	0,71	albastru — verde
5*		0,79	0,79	0,81	0,81	violet
6		—	0,88	—	0,90	verde
7		—	0,95	—	0,93	violet

5\* — compusul de bază 2-metoxifenotiazină

*Rezultate și discuții.* Cromatogramele obținute la dezvoltarea în cei doi eluenți sînt redată în fig. 1 și 2. În fiecare probă se pot distinge clar mai multe spoturi, atît pentru eluentul bazic cît și pentru cel acid.

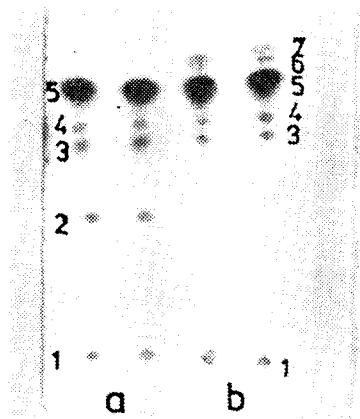


Fig. 1. Cromatograma obținută pe strat subțire de silicagel-R de înaltă eficiență. Eluent : benzen-etanol-amoniac 35% (50 : 10 : 5, v/v). a) produs de sinteză recristalizat (proba 2) b) produs de sinteză brut (proba 1)

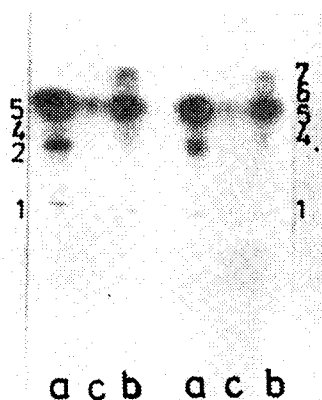


Fig. 2. Cromatograma obținută pe straturi de silicagel-R de înaltă eficiență. Eluent : benzen-acetonă-acid acetic glacial (40 : 10 : 1, v/v). a) produs de sinteză recristalizat (proba 2) b) produs de sinteză brut (proba 1) c) 2-metoxifenotiazină

Cromatogramele arată că alături de componentul de bază 2-metoxifenotiazină (spotul nr. 5) amestecul brut și cel purificat mai prezintă spoturi comune aparținând unor produși secundari care, deci, n-au putut fi îndepărtați în procesul de purificare. Totodată se observă că în produsul brut apar două spoturi avînd valorile  $R_f$  mai mari decît a 2-metoxifenotiazinei. Acești doi componenți au fost îndepărtați în procesul de purificare prin recristalizare.

În ceea ce privește retenția derivaților fenotiazinici în cei doi eluenți folosiți, pe baza valorilor redade în tabelul 1, se remarcă faptul că valorile  $R_f$  ale componenților sînt mai mici în eluentul bazic decît în cel acid. Fiind vorba de substanțe cu caracter bazic este evident faptul că coeficientul de distribuție al fenotiazinelor din amestec va fi mai mic pentru eluentul acid, datorită interacțiunii acido-bazice dintre gruparea  $=NH$  a nucleului fenotiazinic și  $-COOH$  a acidului acetic, fapt ce determină o creștere a valorilor  $R_f$ .

B. *Izolarea 2-metoxifenotiazinei.* S-a preparat din amestecul de sinteză o soluție în acetona cu concentrația de 0,05 g/ml. Pentru izolarea 2-metoxifenotiazinei s-au folosit plăci preparative cu silicagel-R de înaltă eficiență (50 g silicagel-R/placă de  $20 \times 20$  cm). La prepararea plăcilor s-a utilizat un liant organic [14]. Soluția de analizat 0,3 ml, s-a aplicat pe strat sub formă de bandă cu ajutorul unei micropipete. Dezvoltarea cromatoplăcilor s-a făcut în cameră-N conținînd 100 ml eluent: benzen-acetonă-acid acetic (40:10:1, v/v) fără o prealabilă saturare. Pentru operativitate, cu scopul obținerii unei cantități cit mai mari de substanță s-au dezvoltat în aceeași cameră concomitent 4 plăci.

După uscarea plăcii dezvoltate stratul s-a acoperit cu o placă de sticlă curată astfel încît să rămînă liber doar o fișie marginală de cca 2,5 cm lățime. Această porțiune s-a pulverizat cu o soluție de acid sulfuric 40%, fapt ce a permis punerea în evidență a benzilor separate ale componenților din amestec. În continuarea benzii superioare (partea nevizualizată) corespunzînd 2-metoxifenotiazinei, s-a ras și colectat stratul subțire de adsorbent. Extracția 2-metoxifenotiazinei s-a făcut cu acetona. Pentru a îndepărta particulele fine de silicagel din soluție, extractul s-a centrifugat timp de 10 minute la o turație de 3 000 rotații/minut.

Pentru a verifica puritatea substanței astfel izolate s-a aplicat cîte un spot din fiecare fracție de soluție centrifugată, colectată de pe plăci diferite, pe un strat de silicagel de grosime obișnuită. Dezvoltarea plăcii s-a realizat într-o cameră-S folosind același eluent ca mai sus. Cromatograma obținută este redată în fig. 3.

*Rezultate și discuții.* Așa cum reiese din fig. 3 extractul centrifugat și cromatografiat prezintă doar un singur spot, cel al 2-metoxifenotiazinei, cu  $R_f = 0,81$ . Astfel, s-a reușit izolarea sub formă pură a compusului de bază 2-metoxifenotiazinei, ceea ce are o mare importanță practică. Fără un etalon este imposibilă evaluarea cantitativă exactă a amestecului de sinteză, deoarece nici o metodă fizico-chimică nu se poate folosi în acest scop fără construirea curbei de calibrare a compusului de dozat pur.

C. *Studiul stabilității 2-metoxifenotiazinei.* Cromatografia pe strat subțire a permis analiza stabilității 2-metoxifenotiazinei izolate prin metoda descrisă mai sus. Extractul de 2-metoxifenotiazină a cărui puritate a fost controlată cromatografic imediat după separare și centrifugare (fig. 3) suferă o modificare de compoziție dacă este ținut la aer timp de 24 ore, cu scopul evaporării solventului, în vederea recristalizării. Această instabilitate s-a putut urmări prin cromatografierea soluției de 2-metoxifenotiazină efectuată după 24 ore de la izolarea de pe placă. Dezvoltarea s-a făcut în eluentul acid, folosind același reactiv de vizualizare. Cromatograma obținută este redată în fig. 4.

*Rezultate și discuții.* Pe cromatograma din fig. 4 se observă, alături de componentul de bază (2-metoxifenotiazină), încă un spot colorat în maro și avînd  $R_f = 0,36$ . Se poate admite că acest spot corespunde unui produs de

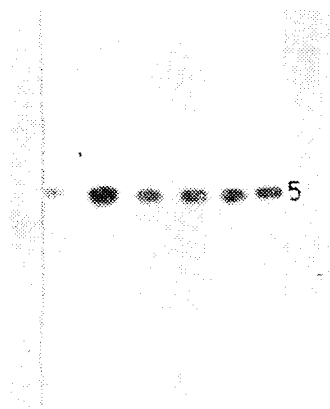


Fig. 3. Cromatograma obținută pe straturi de silicagel-R de înaltă eficiență: Eluent: benzen-acetonă-acid acetic glacial (40: 10: 1, v/v).  
Proba: 2-metoxifenotiazină

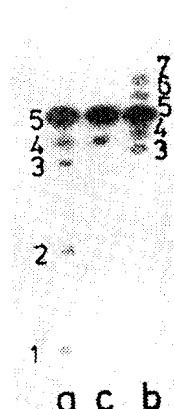


Fig. 4. Cromatograma obținută pe straturi de silicagel-R de înaltă eficiență. Eluent: benzen-acetonă-acid acetic glacial (40: 10: 1, v/v).  
a) produs de sinteză recristalizat (proba 2)  
b) produsul de sinteză brut (proba 1)  
c) soluție de 2-metoxifenotiazină după 24 ore de la preparare

oxidare al 2-metoxifenotiazinei regăsit și în amestecul de sinteză.  $R_f$ -ul mai mic al acestui component față de substanța de bază se explică prin caracterul bazic mai slab al lui față de bazicitatea 2-metoxifenotiazinei. Scăderea bazicității moleculei în urma oxidării se datorește tocmai oxigenului legat de atomul de sulf al nucleului fenotiazinic care printr-un efect de conjugare micșorează densitatea de electroni din jurul azotului din poziția 10. Aceasta slăbește nu numai intensitatea legăturii acido-bazice dintre  $=NH$  fenotiazinic și gruparea  $-COOH$  a eluentului, dar permite și stabilirea unor punți de hidrogen între protonul unei molecule de apă din pelicula lichidă de pe adsorbent și o pereche de electroni neparticipanți ai oxigenului sulfoxidului (sulfonei) 2-metoxifenotiazinei. Ca urmare, componentul va fi legat mai puternic de faza staționară lichidă și va avea un  $R_f$  mai mic (0,36) decât produsul neoxidat (0,81).

În concluzie, se poate afirma că optimizând condițiile de separare (alegera potrivită a sistemului de eluție) pentru silicagelul-R de înaltă eficiență, s-a reușit o bună separare a unor compuși cu structură și proprietăți asemănătoare. Metoda permite un control rapid atât al fluxului tehnologic cât și a purității produsului final.

(Intrat în redacție la 3 decembrie 1977)

#### BIBLIOGRAFIE

1. W. Fike, *Analyt. Chem.*, **38**, 1967 (1696).
2. P. N. Moza și G. S. Khajuria, *J. Chromatog.*, **24**, 261 (1966).
3. W. Paulus, W. Hoch și R. Keyer, *Arzneim.-Forsch.*, **13**, 609 (1963).

4. J. Cochin și J. W. Daly, J. Pharm. Exptl. Therap., **139**, 1960 (1963).
5. L. Kraus și E. Dumont, J. Chromatog., **56**, 159 (1971).
6. A. Noirfalise și M. H. Grosjean, J. Chromatog., **16**, 236 (1964).
7. F. Eiden și H. D. Stachel, Deut. Apoth. Ztg., **103**, 121 (1963).
8. S. Seno, W. V. Kessler și J. E. Christian, J. Pharm. Sci., **53**, 1101 (1964).
9. R. L. Mital și S. K. Jain, J. Chromatog., **47**, 546 (1970).
10. J. Kofoed, C. Fabierkiewicz și G. H. W. Lucas, J. Chromatog., **23**, 410 (1966).
11. H. Roseboom și J. A. Fresen, Pharm. Acta Helv., **50**, 55 (1975).
12. T. Constantinescu și S. Enache, Farmacia, **17**, 147 (1969).
13. S. Gocan și E. Ursu, Rev. Chim. (București), **26**, 950 (1975).
14. S. Gocan, H. Nașcu, C. Măruțoiu, E. Ursu și C. Liteanu, Brevet R.S.R., nr. 62715 (16.08, 1976).
15. J. Sugita și Y. Tsujino, J. Chromatog., **21**, 341 (1966).

THE SEPARATION STUDY OF THE PRODUCTS OBTAINED BY THE SYNTHESIS OF  
2-METHOXIPHENOTIASINE (I)

*Separation by Ascendent Thin Layer Chromatography of High Efficiency*

(S u m m a r y)

The separation, the isolation and the stability of 2-metoxiphenotiasine obtained from two kinds of synthesis products, a crude one and a recrystallised one is studied by high efficiency thin layer chromatography on silicagel R using benzene-acetone-acetic acid (40:10:1) and benzene-ethanol-ammonia 35% (50:10:5) as solvents.



## STUDIUL SEPARĂRII PRODUSILOR OBTINUȚI LA SINTEZA 2-METOXIFENOTIAZINEI (II)

Separarea prin cromatografia circulară pe strat subțire de silicagel-R de înaltă eficiență

S. GOCAN și EVA KONDOR

În cromatografia circulară (radială) amestecurile de studiat se separă sub formă de zone (inele, respectiv arce de cerc) concentrice. Ca tehnică de separare ea a fost utilizată încă de la apariția cromatografiei pe strat subțire.

Într-o lucrare recentă [1] se arată că dispozitivele de dezvoltare circulară se împart în două categorii: alimentate cu eluent ascendent prin forțe capilare și descendent când alimentarea cu eluent se face datorită diferenței de presiune hidrostatică. În vederea obținerii unor separări pe plăci mici de  $4 \times 4$  cm cu strat de silicagel de înaltă eficiență a fost descrisă [1] și realizată o cameră în formă de U. Alimentarea cu eluent se face cu ajutorul unei micropompe dozatoare.

Într-o lucrare anterioară [2] s-a studiat posibilitatea separării amestecului obținut la sinteza 2-metoxifenotiazinei prin cromatografia pe strat subțire aplicind tehnica ascendentă. Pentru elucidarea completă a separării acestui amestec, adică a separării și punerii în evidență și a urmelor, am considerat că cea mai potrivită tehnică este cromatografia circulară pe plăci cu strat subțire de silicagel-R de înaltă eficiență [3]. Cromatografia circulară este o tehnică care se pretează bine la analiza de urme, deoarece se pot aplica cantități de cel puțin 10 ori mai mari de probă decât în cazul cromatografiei pe strat subțire ascendentă, fără ca rezoluția să se micșoreze.

**Partea experimentală.** *Dispozitiv de eluție circulară.* În prezenta lucrare se descrie un dispozitiv de eluție circulară pe strat subțire ce oferă mai multe posibilități de utilizare. Sistemul se compune dintr-o cameră-S așezată orizontal, cuprinzând: placa (1) cu stratul subțire (2), placa superioară prevăzută cu o ramă lată de 1 cm (3) cu un orificiu central (4) și sistemul de prindere (5). Alimentarea cu eluent se face descendent cu ajutorul unei coloane (6), avind diametrul interior de 3 mm, umplută cu adsorbent (7), de exemplu silicagel. Lungimea coloanei cu silicagel se alege între 5–10 cm în funcție de natura și viscozitatea eluentului (fig. 1a). Fixarea coloanei se face cu ajutorul unei cleme prinse cu o mufă pe o tijă fixată la o măsută (fig. 1b).

Dispozitivul de eluție descris mai sus oferă posibilitatea eluării circulare a unei probe ce a fost aplicată pe placa cu stratul subțire. În acest caz poate fi utilizat ca un sistem de dezvoltare circulară pe strat subțire. Principalul avantaj pe care îl prezintă este faptul că debitul eluentului este menținut constant și poate fi reproduș cu precizie de la un experiment la altul. De asemenea, reglarea debitului se poate face cu ușurință prin cantitatea de silicagel introdusă în coloană, adică prin lungimea coloanei de silicagel.

În cazul unor amestecuri complexe conținind un număr mare de componente se obișnuiește a se utiliza cuplarea mai multor tehnici de separare. Dacă puterile de fracționare a tehnicilor utilizate se notează cu  $P_1, P_2, P_3, \dots$  atunci puterea totală de fracționare este dată de produsul lor, adică  $P = P_1 P_2 P_3 \dots$ . În acest mod vom putea separa sisteme complexe, avind un număr de componente cel mult egal cu  $P$ .

Dispozitivul descris mai sus poate fi utilizat fără nici o modificare și ca un cuplaj între cromatografia pe coloană și cromatografia pe strat subțire. În acest caz sistemul descris oferă

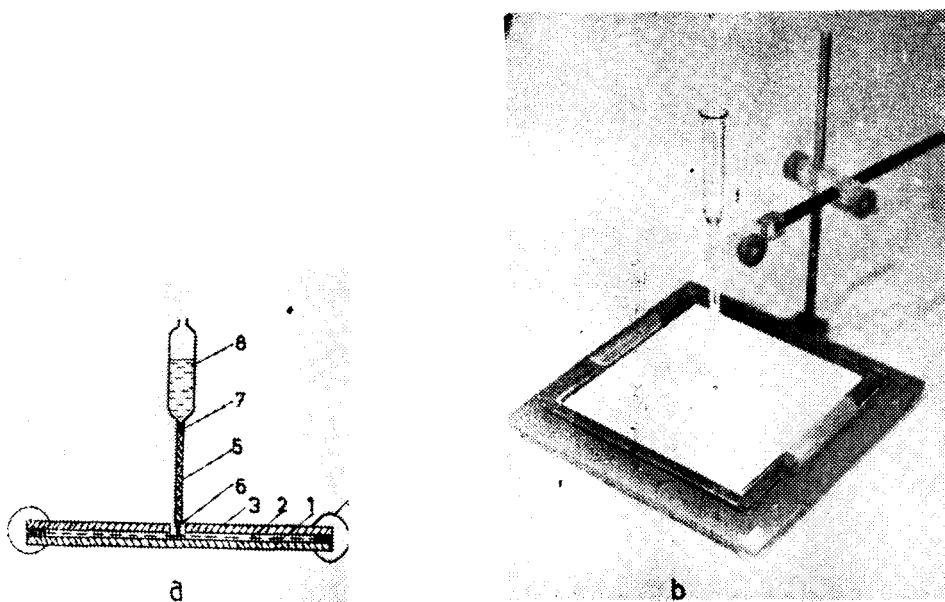


Fig. 1. a) Vedere în secțiune a dispozitivului de eluție circulară în cameră-S. b) Dispozitiv de eluție circulară în cameră-S în stare de funcțiune.

posibilitatea separării unor amestecuri complexe. Dispozitivul este simplu și poate fi realizat cu mijloace proprii în orice laborator.

*Modul de lucru.* Soluția de analizat a fost preparată dizolvând 1 g de probă purificată de 2-metoxifenotiazină în 20 ml acetonă. Pentru dezvoltarea circulară s-au utilizat plăci de  $20 \times 20$  cm cu strat subțire (cu grosimea de 0,3 mm) de silicagel-R de înaltă eficiență [3]. Ca liant s-a folosit un liant organic [4].

Coloana a fost umplută cu silicagel-Rc de  $75-160 \mu\text{m}$  pe o lungime de 10 cm. În aceste condiții debitul eluentului prin coloană a fost de 0,05 ml/min.

Eluentul utilizat a fost format din amestecul de solvenți: benzen-acetonă-acid acetic glacial (40:10:1, v/v) [2]. Vizualizarea s-a făcut cu o soluție apoasă de acid sulfuric 40% [5].

În cazul în care proba se aplică pe placa cu stratul subțire coloana are numai rolul de a regla debitul eluentului.

Aplicarea probei s-a făcut în mod clasic sub formă de 6 spoturi așezate de-a lungul unui cerc de 3 cm diametru. Cantitatea de probă în fiecare spot a fost de 10  $\mu\text{l}$ . Cromatograma astfel obținută este redată în fig. 2.

În continuare s-a încercat o altă variantă în care o cantitate de probă de 0,2 ml a fost aplicată central pe placă, spotul a atins un diametru de 2 cm. A urmat dezvoltarea și vizualizarea ca în primul caz. Cromatograma este redată în fig. 3.

Repetind experiența în condiții de lucru identice ca în cazul al doilea, dar cu o cantitate de probă mai mare (0,5 ml), s-a obținut cromatograma din fig. 4.

**Rezultate și discuții.** Pe cromatograma din fig. 2 se pot distinge clar patru spoturi, unul la start și trei sub formă de arce de cerc. Componentul major din amestecul de analizat 2-metoxifenotiazină, are valoarea  $R_f$  cea mai



Fig. 2. Cromatogramă circulară pe strat de silicagel-R de înaltă eficiență. Eluent: benzen-acetonă-acid acetic glacial (40:10:1, v/v). Probă: produs purificat de la sinteza 2-metoxifenotiazinei.

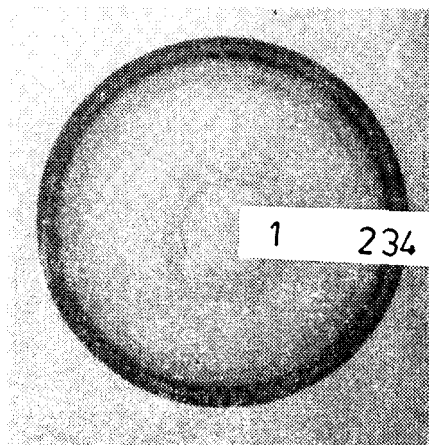


Fig. 3. Cromatogramă circulară. Aceleași condiții de dezvoltare ca în fig. 2; proba aplicată central.

mare. Imediat după vizualizare se pot deosebi încă două benzi înguste colorate foarte slab în mare, care pe fotografie nu apar. În cazul cromatogramei 3, unde s-a aplicat o cantitate de probă mai mare, se pot observa cinci inele concentrice clare și încă două de culoare maro mai puțin evidente. Având în vedere faptul că componentul major 2-metoxifenotiazina are viteza relativă de migrare cea mai mare, am aplicat pe placă o cantitate de probă și mai mare (cromatograma din fig. 4). Aceasta chiar cu riscul de a se înrăutății rezoluția în cazul componentilor cu valori  $R_f$  mari, pentru a evidenția impuritățile ce se găsesc în urme. În acest caz intensitatea celor două cercuri maro a devenit mult mai clară.

În concluzie, prin utilizarea cromatografiei circulare s-a reușit punerea în evidență a unui număr de șapte componente, față de patru cât s-a reușit prin cromatografia ascendentă [2]. Această metodă se recomandă ca o metodă rapidă și foarte eficientă în analiza impurităților din produsul finit de fenotiazine.

(Intrat în redacție la 3 decembrie 1977)

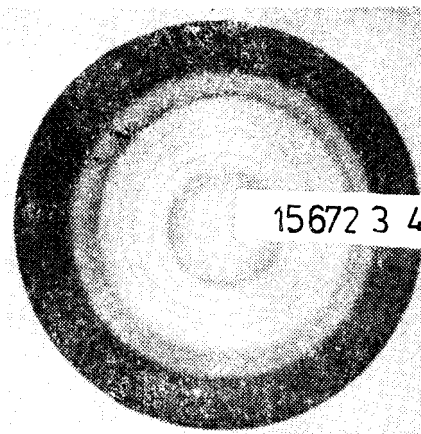


Fig. 4. Cromatogramă circulară. Aceleași condiții de dezvoltare ca în fig. 2; proba aplicată central.

## BIBLIOGRAFIE

1. U Hezel, J. Blome, H. Halpaap, D. Jaenchen, R. E. Kaiser și J. Ripphahn *Einführung in die Hochleistungs-Dünnsicht-Chromatographie*, Bad Dürkheim, 1976 p. 53.
2. S. Gocan și E. Kondor, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **24** (1), 8 (1979).
3. S. Gocan și E. Ursu, *Rev. Chim. (București)*, **26**, 950 (1975).
4. S. Gocan, H. Nașcu, C. Măruțoiu, E. Ursu și C. Liteanu, *Brevet R.S.R.*, nr. 62 715 (16.08. 1976).
5. J. Sugita și Y. Tsujino, *J. Chromatog.*, **21**, 341 (1966).

## SEPARATION OF THE PRODUCTS OBTAINED BY THE SYNTHESIS OF 2-METHOXI-PHENOTHIASINE (II)

*Separation by Circular Chromatography on High Performance Thin Layer Plates Silicagel-R*

(Summary)

The paper describes a circular elution device for high performance thin-layer plates Silicagel-R. The device is used for the separation of products obtained by the synthesis of 2-methoxyphenotiasine. By this technique a better resolution has been obtained than by usual ascending technique.

ON THE DIOXIMINE COMPLEXES OF TRANSITION METALS (LIII)\*  
Polarographic Behaviour of some Sulfito-bis-dimethylglyoximine Complexes of  
Cobalt(III)

FERENC MÁNOK, CSABA VÁRHELYI and MAGDA SOMAY

The polarographic behaviour of some classical cobalt (III)-amine-complexes (hexamines:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ; monoacido-pentamines:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ , etc.; diacido-tetramines:  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Y}$  has been studied extensively [1-4].

All the ammonia and ethylenediamine containing cobalt (III) complexes produce a double wave with half-wave potentials of about  $-0,2 - 0,5$  v and  $-1,2 - 1,3$  v respectively vs the SCE. The  $E_{1/2}$  values of the first  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  wave vary with the nature of the substituents [5-6], and in many cases also with the geometric configuration (cis-trans-isomers), too. [7].

It is interesting that the first wave of some cyano-amine-cobalt(III) - complexes corresponds to the  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(I)}$  step followed by the reduction to  $\text{Co(0)}$ . [8,9].

From a kinetic point of view the above-mentioned complexes were investigated on the dropping mercury electrode by Vlček [10] and Yamamoto [11].

The  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  step was found to be a totally irreversible one-electron reduction. The standard heterogeneous charge transfer rate constants  $k_0$  were too small to be determined accurately by this method.

In the present paper the polarographic behaviour of some bis-dimethylglyoximine-cobalt (III)-complexes of the types:  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{amine})]^-$  and  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  respectively, were studied.

The first polarographic wave appears as a slightly formed, flat step at  $-0.15 - 0.60$  v vs. SCE.

As compared, with the  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ -wave of the classical hexamine- $\text{Co(III)}$ -derivatives, this wave is more slightly formed. The second wave is higher as expected for a two electron step ( $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)}$ ), because the reduc-

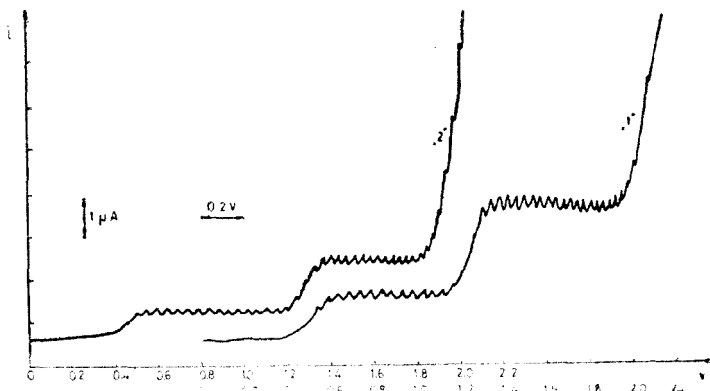


Fig. 1. Polarograms of some hexamine-cobalt (III)-complexes: „1” -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , „2”  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  Conc.  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l; supporting electrolyte:  $0.1$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  +  $0.02$  M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + gelatine  $0.04\%$ ,  $\text{pH} = 9.0$

\* Part III. Cs. Várhelyi, M. Somay, A. Koch, Monatsh. Chem. in the press.

tion process  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(O)}$  takes place approximately simultaneously with the reduction of the co-ordinated dioxime to diamine.

It was observed that in neutral solutions the sulfito-dioximino-complexes:  $[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)\text{X}]^{n-}$  with different X ligands ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{amines}, \text{SO}_3$ ) yield approximately identical polarograms. These compounds are very inert to substitution reactions in neutral media. Their  $10^{-3}$  Mol solutions at  $\text{pH} = 7,0$  show no change in the polarographic behaviour even 48 hrs after dissolution.

In acidic media ( $\text{pH} \leq 1,8$ ) an important change has been observed. At  $-0,4$  v (vs. SCE) there appears a well-defined wave corresponding to the reduction of the evolved  $\text{SO}_2$ , liberated on the acidification of the solution. In this case the polarograms of  $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)$  (Amine)] compounds (Amine =  $\text{NH}_3$ , aniline, m-xylylidine, etc.), are similar and the  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  step is superposed to the  $\text{SO}_2$ -wave.

The height of the  $\text{SO}_2$ -wave increases on adding of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

The polarographic behaviour of the  $\text{SO}_3^{2-}$  and of the sulfurous acid, respectively, is influenced by the pH-value of the solution.

The polarograms of a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution at three different pH-values are represented in Fig. 4.

As seen from Fig. 4. the height of the first polarographic waves decreases with increasing pH-value. In acidic solutions, e.g. at  $\text{pH} = 1,80$ , the sulfite wave is well-formed.

For the determination of the degree of conversion of the sulfito-complexes with  $\text{SO}_2$  evaluation a calibration curve has been constructed with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

The diffusion curve is directly proportionate with the total quantity of  $\text{SO}_2$  in the solution.

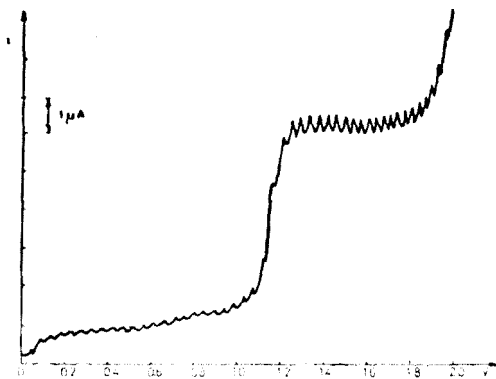


Fig. 2. Polarogram of the complex:  $[\text{Co(DH)}_2(\text{aniline})_2]\text{Br}$  Conc.  $2.10^{-3}$  M/l, supporting electrolyte:  $0.1$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.02$  M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + gelatine  $0.04\%$ .  $\text{pH} = 9.0$

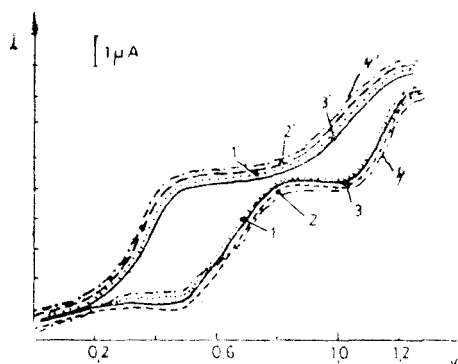


Fig. 3. Polarograms of some sulfito-cobalt (III)-complexes: „1”  $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , „2”  $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)]$ , „3”  $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)(\text{aniline})]$ , „4”  $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2(\text{SO}_3)(\text{m-xylylidine})]$ . Conc.  $2.10^{-3}$  M/l; supporting electrolyte: Britton-Robinson-buffer solution,  $\text{pH} = 7.0$  + gelatine  $0.04\%$ . „1”-4” the same complexes and the same supporting electrolyte at  $\text{pH} = 1.8$

In the case of the  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$  and  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  the following results were obtained. (see Table 1).

These experimental data show the sulfito-ligands to be exchanged by water molecules with the formation of the respective diaqua-complex:  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . The hydration occurs rapidly and the mixing time of the sulfito-complex with the acidic solution is enough for the quantitative reaction. It is possible that the protonization of the sulfito-ligand by acidification ( $-\text{HSO}_3$  formation) makes easier the break up of the  $\text{Co}-\text{SO}_3$ -bonding.

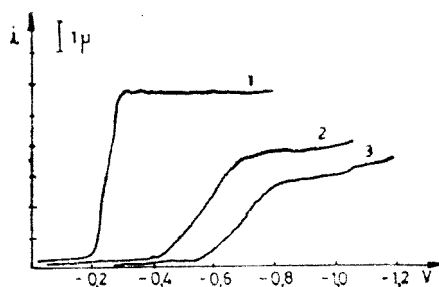


Fig. 4. Polarograms of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Conc.  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l, supporting electrolyte: Britton-Robinson-buffer solution + gelatine 0.04%; „1” pH = 1.8, „2” pH = 2.4, „3” pH = 3.0

Table 1

Compound	Conc. (mol/l)	Amount of $\text{SO}_2$ in soln. (mol/l)
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_3)]$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$

Our attempts to find a corresponding pH value, where the hydrolysis takes place with measurable rate, were unsuccessful because the sudden decrease of the height and the shift of the  $\text{SO}_2$ -wave, with increasing pH-values, towards more negative potential values and the superposition of this wave with that of the  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ .

The second wave corresponds to the reduction of the  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3$  studied in a separated sample.

*Polarographic behaviour of the oxygen in the presence of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$  and  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ .*

The polarograms of  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  and  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$  have been recorded in neutral solutions (pH = 7.0) in the presence of oxygen. As seen from Fig. 5. the second polarographic wave of the oxygen, corresponding to the reduction of hydrogen peroxide to water, is modified in the presence of the above-mentioned sulfito-complexes.

This change is due to the increase of reversibility of the reduction of hydrogen peroxide. The half-wave potential is shifted

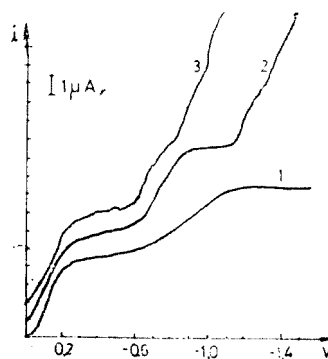


Fig. 5. Polarographic reduction of the oxygen: „1” — In the absence of sulfito-complexes, „2” — In the presence of  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$ ;  $10^{-3}$  M/l, „3” — In the presence of  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ;  $10^{-3}$  M/l, supporting electrolyte: Britton-Robinson buffer solution pH = 7.0

towards more positive potential values. This shift is approximately 160 mV in the case of both complexes, and the wave becomes more steep.

It is worth to mention that the characteristic maximum of the oxygen wave in the presence of the above-mentioned complex salts disappears. This phenomenon shows the studied complex salts to have capillary active properties.

**Experimental.** The sulfito-bis-dimethylglyoximino-cobalt (III)-compounds:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{Amine})]$  (Amine =  $\text{NH}_3$ , aniline, m-xylidine) were prepared following the literature data [13].

The polarograms were taken with a Radelkis—Type OH—102 polarograph using a conventional polarographic cell with a saturated calomel counter electrode, connected with the cell by means of an agar-agar bridge (1 M  $\text{KNO}_3$ , a mixture of 0.1 Mol  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + 0.02 Mol Borax, or a Britton-Robinson buffer solution was used as supporting electrolyte. The measurements were carried out at 20°C under thermostated conditions. When necessary, the oxygen was eliminated with purified methane from the solution.

(Received December 5, 1977)

#### REFERENCES

1. J. B. Willis, J. A. Friend and D. P. Mellor, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1680 (1945).
2. H. A. Laitinen, J. C. Bailar, jr., H. F. Holtzclaw and J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2999 (1948).
3. A. A. Vlcek, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds* (Ed. by S. Kirschner), Macmillan, New-York, 1961, p. 590.
4. J. G. Mason and R. L. White, J. Electroanal. Chem., **8**, 454 (1964).
5. H. A. Laitinen, A. J. Frank and P. Kivalo, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2865 (1953).
6. H. F. Holtzclaw, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1821 (1951).
7. L. Kékedy and Á. Szurkos, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Ser. št. nat. **1**, 2 (1957).
8. N. Maki, J. Fujita and R. Tsuchida, Nature, **183**, 485 (1959).
9. D. N. Hume and J. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 867 (1949).
10. A. A. Vlcek, Electrochim. Acta, **13**, 1063 (1968).
11. H. Yamaoka, Coll. Czech. Chem. Commun., **42**, 2845 (1977).
12. I. M. Kolthoff and C. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2818 (1944).
13. A. V. Ablov and G. P. Syrzoova, Zhur. neorgan. Khim., **5**, 1221 (1960); **13**, 2713 (1968); **16**, 2471 (1971).

#### DESPRE-DIOXIMINO-COMPLECŞII METALELOR TRANZIŢIONALE (LIII)

*Comportarea polarografică a unor sulfito-complecşi bis-dimetil-glioximato-cobaltici*

(Rezumat)

S-a studiat comportarea polarografică a sulfito-complecşilor  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{Am})]$  (Am =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , anilină, m-xilidină) în soluţii tampon Britton-Robinson (pH = 7,0 şi 1,8) în comparaţie cu cea a unor hexamine de cobalt (III) în prezenţa şi în absenţa oxigenului. Complecşii prezintă o influenţă considerabilă asupra reducerii polarografice a oxigenului. În absenţa oxigenului în mediu acid sulfitul se elimină cantitativ din complecşii respectivi. S-a făcut o comparaţie cu polarogramele  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  la diferite pH-uri.



## ION-SELECTIVE MEMBRANE-ELECTRODES FOR ORGANIC ANALYSIS(III)\*

## Picrate-Selective Liquid Membrane-Electrode

ELENA HOPIRTEAN\*\* and ELENA RĂDULESCU

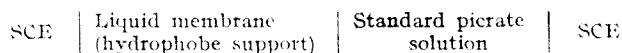
The cetylpyridinium salts have been used by Gavach and Bertrand [1] as electrode active components for some anionic detergents. The electrode behaviour of the cetylpyridinium bromide in nitrobenzene towards a series of organic anions as: biphthalate, phenylacetate, benzoate, sebacate, salicylate, cholate, etc., has been also studied [2].

This work presents the results obtained in a study made with the purpose of obtaining picrate-selective liquid membrane-electrode, based on cetylpyridinium picrate as electrode active component in nitrobenzene electrode which is not described in the literature until now.

**Experimental.** — *Electrode active component.* Cetylpyridinium picrate was prepared as follows: the aqueous solution of cetylpyridinium chloride was treated by a solution of picric acid. A yellow emulsion was obtained. Cetylpyridinium picrate was extracted by chloroform and after removing the solvent a yellow substance was obtained. A solution having the concentration of 0.2% cetylpyridinium picrate in nitrobenzene was prepared.

— *Liquid-membrane electrode* was obtained in the manner described in a previous paper [3], by using the electrode solution above-described, a support of a hydrophobe glass frit and a saturated calomel electrode as inner reference electrode.

— *Potential measurements* were made at room temperature, at equilibrium, without stirring and using the MV -85 pH-meter (precision  $\pm 1$  mV). The e.m.f. of the following electrochemical cell was measured:



— *Reagents and standard solutions.* The following analytical grade reagents: picric acid, salicylic acid, malonic acid, potassium biphthalate, cetylpyridinium chloride and sodium hydroxyde, have been used.

Standard sodium picrate solutions having concentrations between  $10^{-6}$  and  $10^{-1}$ M were prepared by successive dilutions. The  $10^{-1}$ M sodium picrate solution was obtained by neutralization the picric acid with sodium hydroxyde at pH = 7, in the presence of a glass electrode. The ionic strength of the standard solutions was maintained constant ( $J = 0.3$  M), by adjusting it with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

To establish the electrode selectivity towards the salicylat, biphthalate and malonate ions, three series of standard picrate solutions, in the same concentration range and having a  $10^{-1}$ M concentration of interfering ion, have been prepared. The sodium salicylate and sodium malonate solutions have been obtained by neutralization of the corresponding acids by sodium hydroxyde.

— *Statistical processing of data.* The electrode function is statistically processed by calculating the equation in the linear domain, the equation in the nonlinear domain and the limit value of the concentration of the linear domain. The detection limit and the selectivity coefficients have been also statistically established.

\* Part II: Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 22, 35 (1977).

\*\* Author to whom all correspondence should be addressed.

The  $a_0$  and  $a_1$  parameters of the equation:

$$E = a_0 + a_1 \rho c, \quad (1)$$

corresponding to the linear domain, have been calculated by the least squares method.

The  $u$ ,  $a$  and  $v$  parameters of the equation for the nonlinear domain:

$$E = u - ae^v \rho c \quad (2)$$

as well as the  $a_0$  and  $a_1$  parameters of its linearized form:

$$\log |E - u| = a_0 + a_1 \rho c, \quad (3)$$

where  $a_0 = \log a$  and  $a_1 = v \log e$ , have been calculated in the manner described in a previous paper [4].

Equalizing the equations (1) and (2), the common root of the two equations was calculated, this corresponding to the limit value  $(\rho c)_l$  of the linear domain.

The detection limit of the electrode [4],  $\bar{\rho c}_d$ , one calculated from the equation:

$$\log |\bar{E}_d - u| = a_0 + a_1 \bar{\rho c}_d \quad (3')$$

where:

$$\bar{E}_d = \bar{E}_b - z_k s_b - z_d s_E, \quad (4)$$

and where:

- $\bar{E}_b$  — the mean value of the background potential;
- $\bar{E}_d$  — The potential corresponding to the detection limit,  $\bar{\rho c}_d$ ;
- $s_b$  — standard deviation of the background potential;
- $s_E$  — mean value of the standard deviation of the potential in the nonlinear domain;
- $z_k$  — normal deviate corresponding to the false detection probability  $P_{10}$ :  $\Phi(z_k) = 0.5 - P_{10}$ ;
- $z_d$  — normal deviate corresponding to the true detection probability  $P_{11}$ :  $\Phi(z_d) = P_{11} - 0.5$ .

The selectivity coefficient  $\beta[6]$  is given by the ratio  $\bar{c}_i/\bar{c}_p$ , where  $\bar{c}_i$  represents the concentration of the interfering ion and  $\bar{c}_p$  is the detection concentration of the primary ion which is present alongside the interfering ion and which is calculated by using the equation (3').

**Results and discussion.** To establish the electrode sensitivity as well as its detection limit, standard solutions having  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as ionic strength adjustor have been used. The results from Fig. 1 have been obtained.

The equation of the electrode function in the linear domain ( $\rho c = 1 \dots 4.52$ ), is the following:

$$E = -200.8 + 53.2 \rho c,$$

and the equation for the nonlinear domain ( $\rho c = 4.52 \dots 5.52$ ), has the form

$$E = 57.5 - 2199 e^{-1.09521 \rho c}$$

and after linearization one obtains:

$$\log |E - 57.5| = 3.34219 - 0.47565 \rho c.$$

Equalizing the two equations corresponding to the linear and respectively nonlinear domain, namely:

$$-200.8 + 53.2 (\rho c)_l = 57.5 - 2199 e^{-1.09521 (\rho c)_l},$$

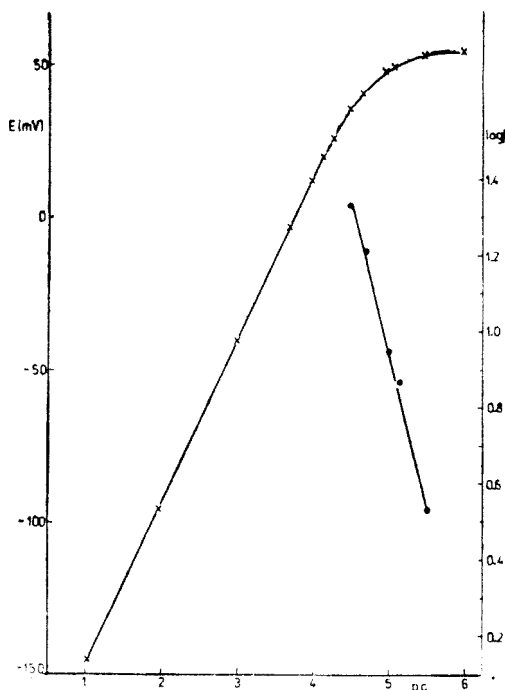


Fig. 1. Electrode function for picrate; standard solutions with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as ionic strength adjuster ( $J = 0.3 \text{ M}$ ).  
 - x - coordinates:  $E, pc$ ; - o - coordinates:  $\log |E - u|, pc$ .

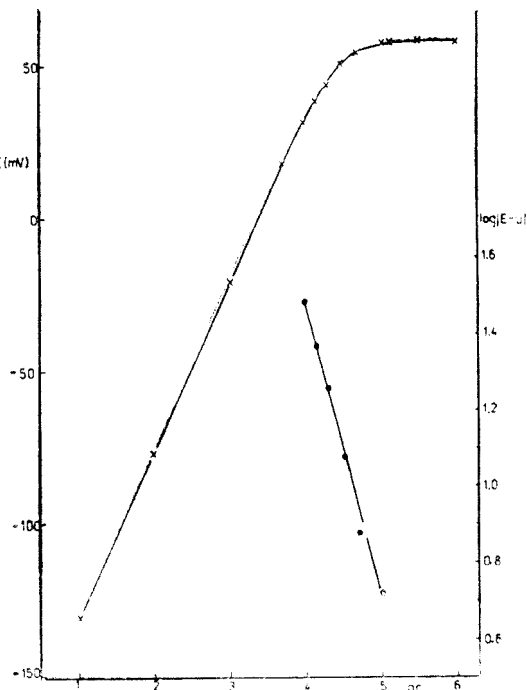


Fig. 2. Electrode functions for picrate; standard solutions with  $10^{-1}\text{M}$  salicylate.  
 - x - coordinates:  $E, pc$ ; - o - coordinates:  $\log |E - u|, pc$ .

the limit value of the linear domain  $(pc)_l = 4.60$  was obtained by successive approximation method.

Since  $\bar{E}_b = 54.6 \text{ mV}$ ,  $s_b = 1.4 \text{ mV}$ ,  $s_E = 2.0 \text{ mV}$ , for  $z_k = 1.64$  ( $P_{10} = 5\%$ ) and  $z_d = 1.64$  ( $P_{11} = 95\%$ ), by using equation (4),  $\bar{E}_d = 49.0 \text{ mV}$  is obtained. From equation (3') it results  $\bar{pc}_d = 5.07$ , respectively the detection concentration  $\bar{c}_d = 8.5 \times 10^{-6}\text{M}$ .

Consequently, the electrode has a slight subnernstian sensitivity towards picrate in the presence of the sulphate indifferent ion, in the concentration range  $pc = 1 \dots 4.6$ , and a low detection limit,  $\bar{c}_d = 8.5 \times 10^{-6}\text{M}$ .

Further, the selectivity of the electrode in the presence of salicylate having the concentration of  $10^{-1}\text{M}$ , was tested. The results given in Fig. 2, have been obtained.

In this case the equation in the linear domain ( $pc = 1 \dots 4$ ), has the form:

$$E = -184.3 + 54.5 pc,$$

For the nonlinear domain of the electrode function ( $pc = 4 \dots 5$ ), one obtains.

$$E = 62.7 - 45190 e^{-1.82350 pc},$$

Table 1

Data for the pierate electrode function; standard solutions with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as ionic strength adjustor ( $I = 0.3 \text{ M}$ )

$c$ (mol/l)	$E^*$ (mV)	$pc$	$\frac{ E - u }{ E - 57.5 }$	$\log  E - u $
$10^{-1}$	-147.8	1.00		
$10^{-2}$	- 95.8	2.00		
$10^{-3}$	- 40.1	3.00		
$2 \times 10^{-4}$	2.0	3.70		
$10^{-4}$	13.5	4.00		
$7 \times 10^{-5}$	20.2	4.15		
$5 \times 10^{-5}$	26.8	4.30		
$3 \times 10^{-5}$	36.0	4.52	21.5	1.33244
$2 \times 10^{-5}$	41.0	4.70	16.5	1.21748
$10^{-5}$	48.6	5.00	8.9	0.94939
$7 \times 10^{-6}$	50.0	5.15	7.5	0.87506
$3 \times 10^{-6}$	54.1	5.52	3.4	0.53148
$10^{-6}$	55.0	6.00		

\* Results are the mean of three measurements.

Table 2

Data for the pierate electrode function; standard solutions with  $10^{-1} \text{ M}$  sodium salicylate

$c$ (mol/l)	$E^*$ (mV)	$pc$	$\frac{ E - u }{ E - 62.7 }$	$\log  E - u $
$10^{-1}$	-129.3	1.00		
$10^{-2}$	- 76.9	2.00		
$10^{-3}$	- 20.0	3.00		
$2 \times 10^{-4}$	18.5	3.70		
$10^{-4}$	32.2	4.00	30.5	1.48430
$7 \times 10^{-5}$	39.0	4.15	23.7	1.37475
$5 \times 10^{-5}$	44.2	4.30	18.5	1.26717
$3 \times 10^{-5}$	50.7	4.52	12.0	1.07918
$2 \times 10^{-5}$	55.1	4.70	7.6	0.88081
$10^{-5}$	57.4	5.00	5.3	0.72428
$7 \times 10^{-6}$	58.2	5.15		
$3 \times 10^{-6}$	58.5	6.00		

\* Results are the mean of three measurements.

respectively, after linearization this becomes:

$$\log |E - 62.7| = 4.65529 - 0.79195 pc.$$

For the extreme value of the linear domain, the value  $(pc)_l = 4.25$ , was obtained. The detection limit  $\bar{c}_d = 2.69 \times 10^{-5} \text{ M}$  was obtained by using the values:  $\bar{E}_d = 51.9 \text{ mV}$ ,  $\bar{E}_b = 58.1 \text{ mV}$ ,  $s_b = 1.5 \text{ mV}$ ,  $s_E = 2.3 \text{ mV}$  and  $z_b = z_d = 1.64$ .

Since  $\bar{c}_i = 10^{-1} \text{ M}$  and  $\bar{c}_p = \bar{c}_d = 2.69 \times 10^{-5} \text{ M}$ , the selectivity coefficient  $\beta = 10^{-1}/2.69 \times 10^{-5} \text{ M} = 3717$  ( $P_{10} = 5\%$ ;  $P_{11} = 95\%$ ). We can outline that the electrode sensitivity in the concentration range of picrate  $pc = 1 \dots 4.25$

and in the presence of  $10^{-4}$ M salicylate remain practically the same as in the case of the sulphate ion and that the electrode is high selective towards picrate alongside the salicylate, the selectivity coefficient having the value 3717.

By processing in a similar manner the data for picrate electrode function in the presence of  $10^{-4}$ M biphthalate, the sensitivity of 53.6 mV/ $\rho c$  in the concentration range  $\rho c = 1 \dots 4$ , was obtained. The values  $(\rho c)_i = 4.00$ ;  $\bar{c}_d = 1.42 \times 10^{-5}$ M and  $\beta = 7048$ , have been obtained. The electrode function for picrate in the presence of  $10^{-4}$ M malonate is characterized by a sensitivity of 53.6 mV/ $\rho c$  in the concentration range  $\rho c = 1 - 4.90$ ;  $(\rho c)_i = 4.90$ ;  $\bar{c}_d = 4.95 \times 10^{-6}$ M and  $\beta = 20\ 224$ .

It comes out that both salicylate and biphthalate and especially malonate are practically indifferent ions, the electrode being high selective for picrate in the presence of them.

In conclusion, the liquid membrane-electrode obtained from cetylpyridinium picrate in nitrobenzene denoted useful characteristics concerning the possibility of the picrate determination by direct potentiometry.

(Received December 7, 1977)

#### REFERENCES

1. G. Gavach and C. Bertrand, *Analyt. Chim. Acta*, **55**, 385 (1971).
2. E. Hopîrtean and E. Veress, *Rev. Roumaine Chim.*, **23**, 273(1978)
3. E. Hopîrtean, E. Veress and V. Mureşan, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 1243 (1977).
4. C. Liteanu, E. Hopîrtean and I. C. Popescu, *Analyt. Chem.*, **48**, 2013 (1976).
5. C. Liteanu, I. C. Popescu and E. Hopîrtean, *Analyt. Chem.*, **48**, 2010 (1976).
6. C. Liteanu, E. Hopîrtean, I. C. Popescu, I. Rică and E. Ştefănişă, *Analyt. Chem.*, **50**, 1202(1978).

#### ELECTROZI MEMBRANE ION SELECTIVI PENTRU ANALIZA ORGANICĂ (III) ELECTROD MEMBRANA LICHID PICRAT-SELECTIV

(Rezumat)

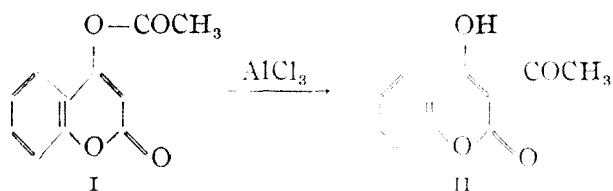
S-a preparat electrodul-membrană lichid picrat-selectiv folosind picratul de cetilpiridiniu în nitrobenzen ca solvent. S-au stabilit funcțiile electrodice pentru picrat în soluții standard avînd forță ionică constantă ( $J = 0,3$  M; ajustor de forță ionică  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), și în soluții standard conținînd salicilat, biftalat sau malonat de concentrație  $10^{-4}$ M. Funcțiile electrodice au fost prelucrate statistic calculînd ecuația în domeniul liniar, în domeniul neliniar și valoarea limită a domeniului liniar. S-au stabilit de asemenea limita de detecție a electrodului și coeficienții de selectivitate. Răspunsul electrodului este practic nernstian în intervalul de concentrație  $10^{-1} - 10^{-4,5}$ M. Salicilatul, biftalatul și malonatul nu interferă.

## DERIVAȚI CUMARINICI (I)

Obținerea unor derivați ai 3-acetil-4-hidroxi-cumarinei

CLARA MAKKAY și MARTA MAKKAY

Pornind de la ideea că 4-hidroxi-cumarina și derivații săi au acțiune biologică foarte importantă [1, 2, 3, 4, 5], în lucrarea de față ne-am ocupat de obținerea unor derivați substituiți în poziția 3 a 4-hidroxi-cumarinei. Astfel 4-acetoxi-cumarina (I) descrisă în literatură [6], prin încălzire cu  $\text{AlCl}_3$  anhidră, suferă o transpoziție intramoleculară de tip Fries [7, 8] și se transformă în 3-acetil-4-hidroxi-cumarină (4-hidroxi-3-cumaril-metil-cetonă) (II) cu p.t.  $142^\circ$ , identic cu cel indicat în literatură [9, 10].



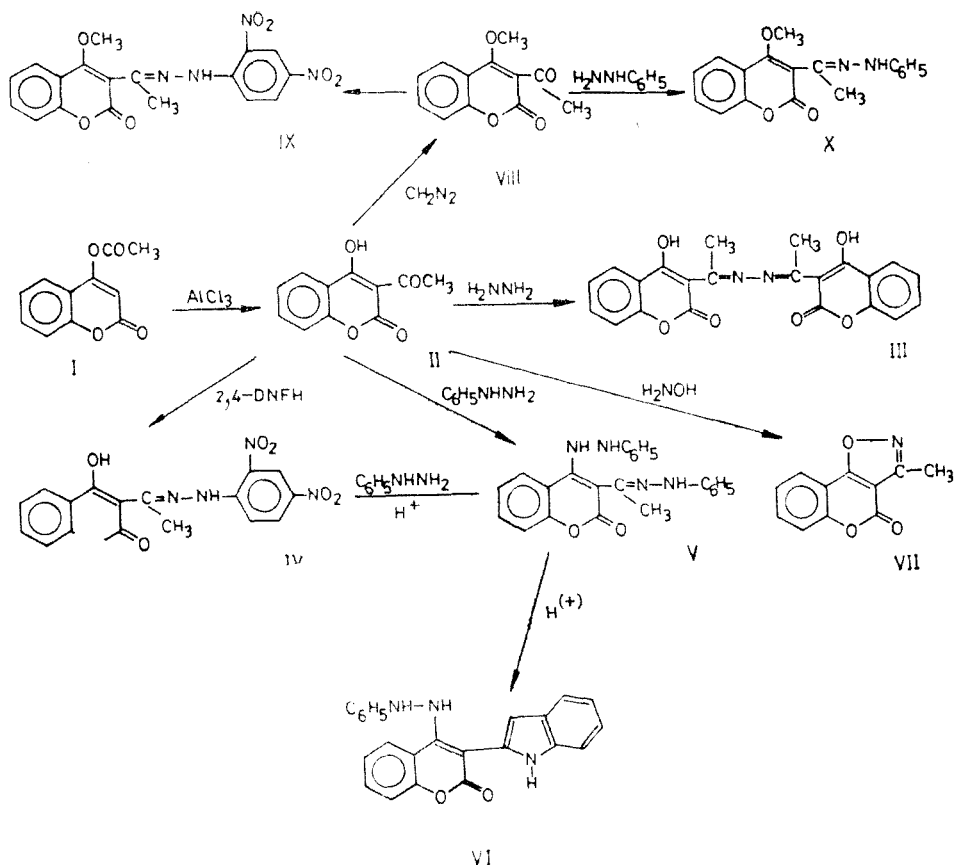
Această cetonă (II) reacționează la cald cu hidrat de hidrazină într-un raport molar de 2:1 și formează bis-(4-hidroxi-3-cumaril-metil)-cetazina (III), cristale galbene-verzui cu p.t.  $316^\circ$  (desc.). Acest produs greu solubil în solvenți organici și în apă se solvă în soluție diluată de NaOH, iar în soluție concentrată (30%) formează un precipitat alb, care se dizolvă prin diluare cu apă. Din soluția bazică, prin acidulare cu HCl, depune substanța inițială cu p.t.  $316^\circ$ . Această comportare a substanței (III) se datorește prezenței OH-ului enolic din poziția 4. Analiza elementară precum și analiza spectrală în IR confirmă structura de azină și existența grupei OH în moleculă.

Cetona (II), prin tratare cu 2,4-dinitro-fenilhidrazină în soluție etanolică, formează 2,4-dinitro-fenilhidrazona 4-hidroxi-3-cumaril-metil-cetonei (IV), cristale galben-portocalii cu p.t.  $268^\circ$ . În mediu acid substanța (II) reacționează sub formă de 4-oxo-[3H]-3-cumaril-metil-cetonă; condensându-se cu 2 molecule de fenilhidrazină formează bis-fenilhidrazona 4-oxo-[3H]-3-cumaril-metil-cetona (V), cristale galbene cu p.t.  $224^\circ$ . Acest derivat condensat (V) se poate obține și din 2,4-dinitro-fenilhidrazona 4-hidroxi-cumaril-metil-cetonei (IV), prin fierberea acesteia cu soluție etanolică acidă de fenilhidrazină. Identitatea acestor substanțe obținute prin două căi diferite a fost dovedită cu ajutorul analizelor elementare, spectrale precum și prin determinarea punctului de topire în amestec care nu a prezentat depresiune.

Prin încălzire pînă la  $200^\circ$ , în prezența acidului polifosforic, bis-fenilhidrazona (V) suferă o transpoziție intramoleculară și se ciclizează, formînd 4-fenilhidrazino-3-[1-indolil]-cumarina (VI), sub formă de cristale albe, aciculare cu p.t.  $225^\circ$ . Această substanță prezintă o stabilitate mare, nereacționînd nici la fierbere îndelungată cu soluția de KOH 50%, cu HCl conc. sau cu soluție de  $\text{KMnO}_4$  5% în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%.

În mediu bazic, substanța (II) reacționează cu clorhidrat de hidroxilamină și formează derivatul izoxazolic (VII), cristale albe cu p.t. 175°.

3-Acetil-4-hidroxi-cumarina (II) se metilează cu diazometan, rezultând 3-acetil-4-metoxi-cumarina (VIII) cu p.t. 75°. Substanța (VIII) formează cu 2,4-dinitro-fenilhidrazina 2,4-dinitro-fenilhidrazona (IX) cu p.t. 196°, iar cu fenilhidrazina fenilhidrazona (X), cu p.t. 187°.



Studiul spectral al acestor substanțe va constitui subiectul unei comunicări ulterioare.

**Partea experimentală.** 1. *3-Acetil-4-hidroxi-cumarina (II)*: 12 g acetat de 4-hidroxi-cumarină fin pulverizat se amestecă cu 15 g  $\text{AlCl}_3$  anhidră și se încălzește timp de 10 minute la 120°, apoi 20 minute la 170–175°. După răcire se tratează cu 500 ml HCl apos 1:1 și se filtrează. P.t. 141° (etanol apos). Proba amestecului cu substanța obținută prin metoda dată în literatură nu dă depresiune. Randament: 12 g.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$  (204,11)

Calculat C 64,97 H 3,95

Găsit C 65,13 H 3,56

2. *Bis-(4-hidroxi-3-cumaril-metil)-cetazina (III)*: 1g II se dizolvă la cald în 50 ml etanol și se fierbe pe baia de apă timp de 30 minute cu 0,3 ml hidrat de hidrazină 98%. După răcire se filtrează. Precipitatul galben-verzui (1g) se spală de mai multe ori cu apă. Substanța, inso-

lubilă în apă și în solvenți organici, se purifică prin dizolvare în NaOH 10% și precipitare cu HCl diluat (1:1). P.t. 316°.

$C_{22}H_{16}N_2O_6$ (404,35)	Calculat	C 65,34	H 3,98	N 6,92
	Găsit	C 65,28	H 4,05	N 7,20

3. *2,4-Dinitro-fenilhidrazona 4-hidroxi-3-cumaril-metil-cetonei (IV)*: 1g (II) se dizolvă la cald în 50 ml etanol și se fierbe timp de 10 minute pe baia de apă cu 100 ml 2,4-dinitro-fenilhidrazină (soluție etanolică 5%). Substanța solidă (1g) care s-a depus din soluție în timpul fierberii, se filtrează la cald, se spală cu etanol. După recristalizare din dioxan are P.t. 268°.

$C_{17}H_{12}N_4O_7$ (384,29)	Calculat	N 14,57
	Găsit	N 14,75

4. *Bis-fenilhidrazona 1-oxo-(3H)-3-cumaril-metil-cetonei (V)*: a) 1g II se dizolvă la cald în 50 ml etanol și se tratează cu 2 ml fenilhidrazină. Prin răcire se depun cristale galbene, care se filtrează și se spală cu etanol și cter. Se recristalizează din dioxan P.t. 224°, randament 1g. b) 1g 2,4-dinitro-fenilhidrazona 4-hidroxi-3-cumaril-metil-cetonei se dizolvă la cald în 50 ml etanol și se fierbe timp de 10 minute cu 1 ml HCl conc. și 5 ml fenilhidrazină. Precipitatul galben cristalin separat după răcire, se filtrează și se recristalizează de mai multe ori din dioxan. P.t. 224°, rand. 1g. Proba amestecului cu produsul preparat la punctul a) nu dă depresiune.

$C_{23}H_{19}N_4O_2$ (383,41)	Calculat	C 72,04	H 4,98	N 14,61
	Găsit	C 72,16	H 5,05	N 14,32

5. *4-Fenilhidrazino-3-[1-indolil]-cumarina (VI)*: 1g (V), în amestec cu 15 ml acid polifosforic, se încălzește treptat pînă la 175° și se menține la această temperatură timp de 20 min. După răcire se toarnă în 500 ml apă. După ședere peste noapte la temperatura camerei, precipitatul floonos se filtrează și se spală cu apă. Se recristalizează de mai multe ori din etanol. P.t. 225°, randament 1 g.

$C_{22}H_{17}N_3O_2$ (355,20)	Calculat	C 74,39	H 4,82	N 11,82
	Găsit	C 74,75	H 5,05	N 11,93

6. *3-Metil-izoxazol- [4,5-c]-cumarina (VII)*: 2 g (II) și 1,5 g clorhidrat de hidroxilamină fin pulverizată se suspendă în 25 ml etanol, se răcește sub 0° și sub agitare puternică se tratează treptat cu o soluție de NaOH 20% pînă la reacție bazică, apoi se agită la temperatura ambiantă 90 minute. Se filtrează și, după acidularea soluției cu acid acetic, precipită 2 g substanță albă cristalină. P.T. 175° (acid acetic glacial).

$C_{11}H_7N_3O_3$ (201,17)	Calculat	C 65,67	H 3,50	N 6,96
	Găsit	C 65,44	H 3,33	N 6,78

7. *3-Acetil-4-metoxi-cumarina (VIII)*: 3 g (II) se dizolvă în 100 ml acetonă și se tratează la rece cu o soluție eterică de diazometan, obținut din 10 g nitrozometil-uree. După evaporarea solvenților, rezidul se recristalizează din etanol. Se obțin 3 g cristale albe aciculare cu p.t. 76°.

$C_{13}H_{10}O_4$ (218,13)	Calculat	C 55,06	H 9,23
	Găsit	C 55,18	H 8,99

8. *2,4-Dinitro-fenilhidrazona 3-acetil-4-metoxi-cumarinei (IX)*: 0,2 g (VIII) și 0,2 g 2,4-dinitro-fenilhidrazină se refluexază timp de 30 minute în 50 ml etanol și 2 ml  $H_2SO_4$  conc. Precipitatul format se filtrează la cald și se spală cu etanol. Se recristalizează din tetrahidrofuran. P.t. 196°, randament 0,3 g cristale galbene.

$C_{18}H_{14}N_4O_7$ (398,32)	Calculat	C 54,27	H 3,54	N 14,06
	Găsit	C 54,56	H 4,00	N 14,23



9. Fenilhidrazona 3-acetil-4-metoxi-cumarinci (X): 0,5 g (VIII) se dizolvă în 20 ml etanol și se refluxează timp de 30 minute cu 2,5 ml fenilhidrazină. După răcire se filtrează și se spală cu etanol. Se obțin 0,5 g cristale albe cu p.t. 187° (etanol).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$  (308,31)      Calculat N 9,08  
    Găsit      N 9,48.

(Intrat în redacție la 8 decembrie 1977)

## BIBLIOGRAFIE

1. R. Anschütz, *Liebig's Ann. Chem.*, **367**, 217 (1909).
2. W. R. Sullivan, F. C. Huebner, K. A. Stahmann și K. P. Link, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2288 (1943).
3. J. Reisch, *Chem. Abstr.*, **65**, 18553a (1966).
4. Ch. Wiener, C. H. Schroeder și K. P. Link, *Chem. Abstr.*, **59**, 13932d (1963).
5. J. S. McIntyre și A. R. Knight, U.S. Patent Office, 3, 511892.
6. R. Anschütz, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **36**, 463 (1903).
7. H. Klinger, *Liebig's Ann. Chem.*, **249**, 137 (1884).
8. H. Klinger și O. Standke, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **24**, 1340 (1891).
9. R. Anschütz, *Liebig's Ann. Chem.*, **367**, 193 (1909).
10. G. G. Badcock, F. M. Dean, A. Robertson și W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 905.

## COUMARIN DERIVATIVES (I)

*Synthesis of some 3-Acetyl-4-hydroxy-coumarin Derivatives*

## (Summary)

4-Acetoxy-coumarin (I) was transformed into 3-acetyl-4-hydroxy-coumarin (II) in the presence of anhydrous  $AlCl_3$  at 170–175°C, (this compound) (II) is identical with the compound reported in the literature [9,10] (synthesized compound). From (II) were obtained: bis-(4-hydroxy-3-coumaryl-methyl)-ketazine (III); 2,4-dinitro-phenylhydrazone (IV) and bis-phenylhydrazone of 4-oxo-[3H]-3-coumaryl-methyl-ketone (V). Compound (IV) was transformed into (V) by heating with phenylhydrazine in acid medium. By heating in the presence of polyphosphoric acid, V cyclizes forming 4-phenylhydrazino-3-[1-indolyl]-coumarin (VI).

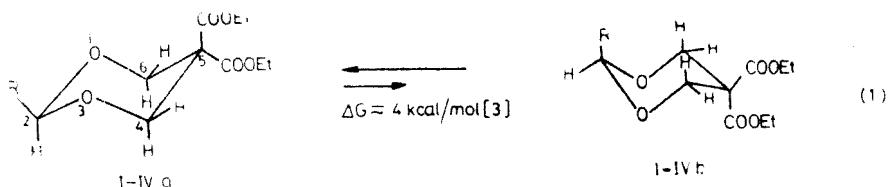
In basic medium (II) reacts with hydroxylamine yielding 3-methylizoxazolo-[4,5-c]-coumarin (VII). 3-Acetyl-4-hydroxy-coumarin reacts with diazomethane forming 3-acetyl-4-methoxy-coumarin (VIII). From (VIII) there were obtained: 2,4-dinitro-phenylhydrazone (IX), respectively phenylhydrazone (X).

The structure of the near compounds obtained was identified by means of elementary and IR spectral analyses respectively.

# $^1\text{H-NMR}$ SPECTRA AND STEREOCHEMISTRY OF SOME 2,5-SUBSTITUTED 1,3-DIOXANES

SORIN MAGER, IONEL HOPÂRTEAN, MIHAI HORN and ION GROSU

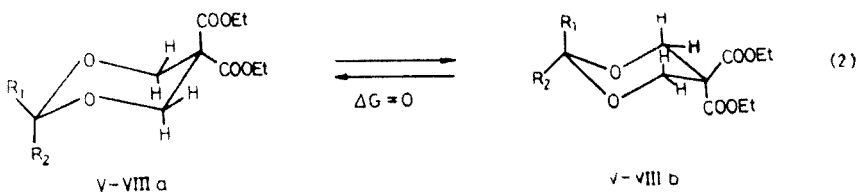
As part of the stereochemical studies [1, 2] undertaken in the class of the 2,5-substituted dioxanes, we investigated by means of the  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy two kinds of 2,5-substituted 1,3-dioxanes: compounds I–IV with bulky substituents in position 2 for which the equilibrium (1) is practically completely



I  $R = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; II  $R = \text{C}_6\text{H}_{11}$  (Cyclohexyl); III  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ;

IV  $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$

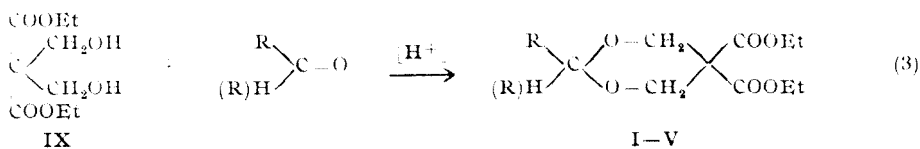
shifted on the left side („fixed” conformations a), and compounds V–VIII symmetrically disubstituted in position 2, representing „mobile” structures (2).



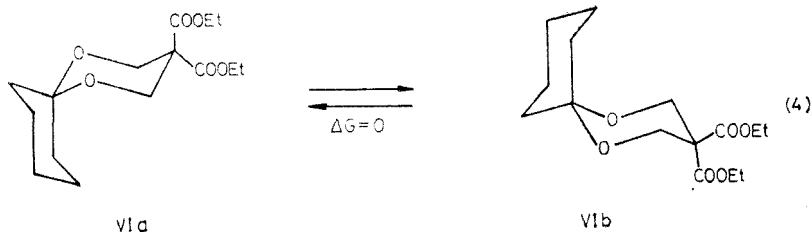
V  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ; VI  $R_1R_2 = -(\text{CH}_2)_5-$ ; VII  $R_1R_2 = -(\text{CH}_2)_4-$ ;

VIII  $R_1R_2 = -(\text{CH}_2)_3-$

All compounds were obtained by the condensation reaction (3) of the diol IX with the corresponding aldehydes or ketones:



(4) Using cyclic ketones the dioxanic spiranes VI—VIII were obtained



As already shown by Eliel [4] the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of 1,3-dioxanes (owing to their two oxygen atoms of the cycle, which bring about an essential simplification of the couplings) offer an excellent investigation possibility of the configuration and conformation of such molecules.

The chemical shifts of the protons of compounds I—VIII are given in table 1.

Owing to the existence of equatorial and axial positions of the substituents in the „fixed” molecules I—IV, their  $^1\text{H-NMR}$  spectra are much more complicated than those of the „mobile” molecules V—VIII, as it is easy to observe comparing the same part of the spectrum of compounds I and V (Fig. Ia and Ib).

While compound V presents only one quartet for the methylene protons ( $\delta = 4.13$  ppm) of the ethyl group and a singlet ( $\delta = 4.95$  ppm) for both *e* and *a* methylene protons  $\text{CH}_2(4,6)$  of the cycle, the more complicated spectrum of compound I (in the  $\delta = 3.9 - 4.3$  ppm region) originates on the one hand in the differentiation of the equatorial and axial  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  groups giving rise to two closed quartets ( $\delta = 4.06$  and  $4.17$  ppm) and on the other hand in the superposition of these quartets with the doublet generated by the H(2) proton ( $\delta = 4.15$  ppm). The location of this superposed doublet was established by means of the more simple spectrum of 5,5-dicarbomethoxy-2-isopropyl-1,3-dioxane (X, fig. 1c) which shows exactly the same chemical shift for proton H(2). While the position of the H(2) proton is practically the same in the spectra of compounds I and II (with aliphatic substituents), the presence of a geminal phenyl substituent (compound III) brings about a deshielding effect of  $\Delta\delta \approx 1$  ppm. A supplementary deshielding effect of  $\Delta\delta \approx 0.4$  ppm, transmitted across the benzenic ring to the H(2) proton is brought about by the electron withdrawing p-nitro group (compound IV).

Concerning the conformational differences between the equatorial and axial carboxy groups it is interesting to point out the influence of the oxygen atoms of the dioxanic ring on the axial carboxy group whose protons are more deshielded than those of the equatorial one ( $\Delta\delta \text{CH}_{2ax-e} \approx 0.11$  ppm;  $\Delta\delta \text{CH}_{3ax-e} \approx 0.06$  ppm, tab. 1). The difference between the methylenic protons of the two carboxy groups is about twice so large than that between the methyl protons. This difference seems to be correlated with the conformation of the axial ethoxy group brought about by the orientation of its

Chemical shifts  $\delta$  (ppm) for compounds (I-VIII)

Nr.	Compound subst. at C <sub>2</sub>	Carbethoxy						CH <sub>2</sub> (4,6)			H(2)	H <sub>alicyclic</sub>		H <sub>aromatic</sub>	CH <sub>3</sub> iso- propyl	H isopro- pyl	CH <sub>3</sub> at C <sub>2</sub>
		CH <sub>3</sub>			-CH <sub>2</sub> -			a	e	$\Delta\delta$		H <sub>s</sub> *	H <sub>o</sub> *				
		a	e	$\Delta\delta$	a	e	$\Delta\delta$										
I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH, H	1.22	1.16	0.06	4.17	4.06	0.11	3.77	4.52	0.75	4.15				0.8	1.63	
II	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , H	1.19	1.13	0.06	4.12	4.01	0.11	3.71	4.48	0.77	4.09						
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	1.10	1.03	0.07	4.07	3.93	0.14	3.84	4.55	0.71	5.14			7.06			
IV	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , H	1.29	1.24	0.05	4.29	4.19	0.10	4.14	4.71	0.57	5.52			7.57 8.15			
V	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	1.18			4.13			4.05									1.26
VI	(-CH <sub>2</sub> -) <sub>5</sub>	1.17			4.10			4.09				1.56 1.30 1.47					
VII	(-CH <sub>2</sub> -) <sub>4</sub>	1.21			4.22			4.18				1.89 1.70 1.76					
VIII	(-CH <sub>2</sub> -) <sub>3</sub>	1.23			4.17			4.13				2.19 1.67					

\* H<sub>s</sub> = protons of the alicyclic C atoms linked directly to the spiranic C atom.

H<sub>o</sub> = protons of the other alicyclic C atoms: (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> for VI, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> for VII and -CH<sub>2</sub>- for VIII.

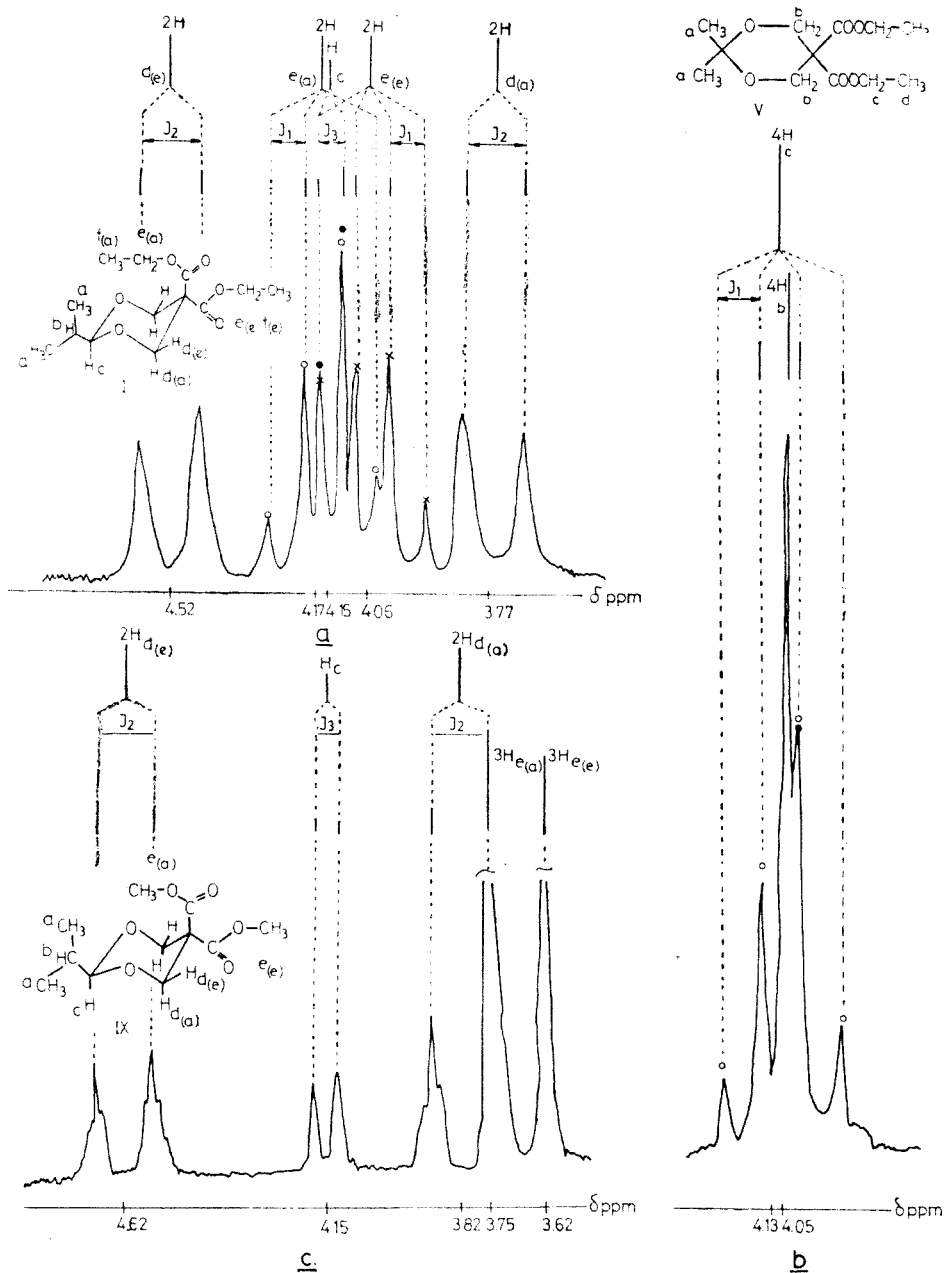


Fig. 1.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  dipole with respect to the dipole generated by the two oxygen atoms of the dioxanic ring and to the dipole of the equatorial ethoxy group.

The assignment of the position of the more deshielded protons as belonging to the axial carbethoxy group is in agreement with the assignment of the COCH<sub>3</sub> protons of the axial acetyl group in the 5-acetyl-2-isopropyl-1,3-dioxane, based on dipole moment measurements [1].

Concerning the CH<sub>2</sub>(4,6) protons of the dioxanic cycle the equatorial proton is much more deshielded than the axial one ( $\Delta\delta_{eq-ax} \approx 0.7$  ppm, tab. 1), in agreement with the known data for the cyclohexanic ring [5,6].

The values of the chemical shifts for the CH<sub>2</sub>(4,6) protons (as well as for the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> protons of the carbethoxy groups) in the „mobile” structures V–VIII represent about the mean values for the same *e* and *a* protons in the „fixed” compounds I–IV.

The coupling constants for compounds I–VIII given in table 2 are in agreement with the usual values for this kind of couplings.

Table 2

Coupling constants of compounds I–VIII

J (Hz) Compound	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
J <sub>C,H-CH<sub>2</sub></sub> (J <sub>1</sub> )	7	7	7.05	7	7.2	7.1	7	7
J <sub>H(4)H(6)gem.</sub> (J <sub>2</sub> )	11.4	11.3	11.2	11.1	—	—	—	—
J <sub>H(2)H<sub>1</sub></sub> (J <sub>3</sub> )	4.9	—	—	—	—	—	—	—
J <sub>CH<sub>2</sub>(i)•H(i)•</sub> (J <sub>4</sub> )	6.4	—	—	—	—	—	—	—

\*i = isopropyl

The coupling pattern for the geminal *e*, and *a* CH<sub>2</sub> protons is an AB one ( $\Delta\delta/J \approx 5.5$  Hz) while the others are AX.

**Experimental part.** Compounds I–VIII were prepared following the general procedure:

One mole of diol IX (prepared according to [7]), one mole of aldehyde or ketone and 0.01 mole of well ground *p*-toluene-sulphonic acid were refluxed in 200 ml benzene removing the resulted water by azeotropic distillation. After no more water was separated, the *p*-toluene-sulphonic acid was neutralised with sodium acetate. After filtration, the solution was washed twice with 50 ml water, dried and the benzene removed using the rotatory evaporator. The residue was distilled in vacuum, if liquid, or crystallised from a suitable solvent, if solid.

Cyclobutanone was prepared from cetene and diazomethane following the procedure of [8].

Table 3 gives the physical constants of compounds II–VIII and the results of the elemental microanalyses.

<sup>1</sup>H-NMR spectra were recorded with an 80 MHz TESLA BS 487 C instrument using CDCl<sub>3</sub> as solvent and HMDS as internal standard.

(Received December 17, 1977)

Table 3

## 2,5-Substituted 1,3-dioxanes II-VIII

Compound*	Formula	Mol. weight	Yield %	M.p. °C	B.p./torr	Calculated			Found		
						C	H	N	C	H	N
II	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	314.4	68		160/4	61.13	8.33		61.40	8.21	
III	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	308.3	75		179/2.5	62.32	6.53		62.09	6.11	
IV	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> N	353.2	71	66	-	54.39	5.38	3.96	54.62	5.14	3.72
V	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	260.3	66		120/4.5	55.37	7.74		55.62	7.98	
VI	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	300.3	70		156/5	59.98	8.05		60.41	8.34	
VII	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	286.3	54		130/15	58.73	7.74		59.02	7.98	
VIII	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	272.1	12		137/2	57.33	7.41		57.60	7.63	

\*Compound I was already prepared by Elie's group [9], and compound V was obtained using another method ("mixed acetal" procedure) by Antonis and Becu [10].

## REFERENCES

1. S. Mager and E. Eliel, *Rev. Roum. Chim.*, **18**, 1379 (1973).
2. M. Kaloustian, N. Dennis, S. Mager, S. Evans, F. Alcudia and E. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 956 (1976).
3. F. Nader and E. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3050 (1970).
4. E. Eliel and C. Knoeber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3444 (1968).
5. L. Jackman and S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press 1969, p. 238.
6. R. Silverstein, C. Bassler and T. Morrill, *Spectrometric Identifications of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc. 1974, p. 169.
7. P. Block, *Org. Synth.*, **40**, 27 (1960).
8. P. Lipp and R. Körter, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **64**, 2823 (1921).
9. E. Eliel and H. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 171 (1972).
10. M. Anteunis and Chr. Becu, *Synthesis*, **1974**, 23.

SPECTRELE  $^1\text{H}$ -RMN ȘI STEREOCHIMIA UNOR 1,3-DIOXANI 2,5-SUBSTITUIȚI

## (Rezumat)

Sunt prezentate și interpretate spectrele  $^1\text{H}$ -RMN ale unor 1,3 dioxani 2,5-substituiți simetric și asimetric, reprezentând echilibre conformaționale „mobile” sau „fixate” în funcție de natura substituenților din poziția 2 a inelului 1,3 dioxanic.

Multiplicitatea și poziția semnalelor RMN este corelată cu stereochemia moleculelor, evidențiindu-se influența oxigenului heterociclic al ciclului 1,3-dioxanic asupra deplasărilor chimice ale protonilor aparținând grupării carboxi ecuatoriale și axiale.



## SEPARAREA UNOR ZAHARURI PE STRATURI DIN PULBERE DE STICLĂ IMPREGNATĂ CU POLIAMIDĂ

S. GOCAN și CRISTINE KONNERT

Clasa hidraților de carbon cuprinde un număr mare de combinații dintre care mai ales pentozele și hexozele apar în cantități mari în natură. Ele constituie 50% din materia uscată a plantelor superioare, având o deosebită importanță din punct de vedere fiziologic. Printre zaharurile ce apar mai frecvent în fructe, lemn, rădăcini se numără: zaharoza, galactoza, arabinoza, xiloza, riboza [1-3].

Separarea prin cromatografie a acestora este dificilă, deoarece sînt substanțe cu comportare la adsorbție și repartiție foarte asemănătoare [2]. De aceea, diferiți autori au recurs la impregnarea silicagelului cu bisulfid de sodiu [5], tetraborat de sodiu [6], acid boric, acetat de sodiu [6-8] și acid fosforic [9].

Greutățile întîmpinate la separarea unor zaharuri pe straturi de adsorbenți uzuali (silicagel, alumina [3,5]), precum și rezultatele bune obținute la separarea altor clase de substanțe cu mai multe grupări hidroxil (polifenoli [4]), ne-au determinat să alegem pulberea de sticlă impregnată cu poliamidă ca adsorbent la aceste separări.

**Partea experimentală.** Plăcile au fost preparate din pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă [10]. Pentru aderență s-a folosit ca liant 3% amidon. Grosimea stratului subțire a fost de 0,25 mm. Straturile prezintă o aderență foarte bună. Pe aceste straturi s-a separat amestecul format din: pentoze (xiloză, arabinoză, glucoză), hexoze (fructoză, galactoză) și un dizaharid (lactoză). Soluția standard s-a preparat dizolvînd 20 mg din fiecare component în 10 ml apă. Developările s-au făcut pe plăci de sticlă (10 × 14 cm) într-o cameră-S, la temperatura de 20°.

Ca eluenți s-au utilizat sistemele: acetonă-acid acetic glacial-apă (3:1:1, v/v); acetonă-acid clorhidric conc.-apă (50:4:4, v/v) și acetat de etil-acid acetic glacial-metanol-apă (30:7,5:7,5:10, v/v). Paralel s-a separat amestecul și pe plăci de silicagel-R impregnat cu o soluție 0,02M de acetat de sodiu cu următoarele sisteme de eluție: acetonă-apă-cloroform-metanol (9:0,5:1:2, v/v), acetat de etil-izopropanol (3:2, v/v) și acetonă-apă (9:1, v/v).

Deteția componentilor s-a făcut prin pulverizarea plăcii cu o soluție 10% fosfat de anilină în etanol 96%, urmată de uscarea timp de 20 minute la 105°. Spoturile apar colorate în galben-brun [11].

**Rezultate și discuții.** Valorile  $R_f$  obținute pentru cele 6 zaharuri la separarea lor pe straturi din pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă cu cele trei sisteme de eluenți, redate în tabelul 1, arată că numărul grupărilor OH din molecula de zahar ce pot forma legături de hidrogen cu grupările amidice ale poliamidei influențează puternic separarea lor. Astfel, valorile cele mai mari se obțin pentru pentoze iar valorile cele mai scăzute pentru lactoză, care datorită numărului mult mai mare de grupări hidroxilice este puternic reținută.

În cazul utilizării ca eluent acetonă-acid acetic glacial (3:1:1, v/v) s-a reușit separarea monozaharidelor de dizaharide și a pentozelor de hexoze. Neseparate rămîn glucoza și fructoza. Rezultate asemănătoare s-au obținut și cu

Tabel 1

Valorile  $R_f$  ale unor zaharuri pe straturi din pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă și diferite sisteme de eluenți

Component	$R_f$			
	acetona-acid acetic glacial-apă (3 : 1 : 1, v/v)	acetona-HCl conc.-apă (50 : 4 : 4, v/v)	acetat de etil-acid acetic glacial-metanol-apă (30 : 7,5 : 7,5 : 10, v/v)	
			După eluarea	
			întia	a doua
1. D(+)-Xiloză	0,85	0,62	0,35	0,77
2. L(+)-Arabinoză	0,73	0,59	0,34	0,72
3. D(-)-Fructoză	0,72	0,42	0,28	0,68
4. D(+)-Glucoză	0,68	0,42	0,22	0,53
5. D(+)-Galactoză	0,68	0,42	0,20	0,48
6. Lactoză	0,42	0,23	0,05	0,21

eluentul : acetona-HCl conc.-apă (50 : 4 : 4, v/v). Pentru separarea hexozelor de pentoze acest eluent este foarte bun, deoarece spoturile sînt compacte și viteza de migrare este mare (10 cm în 10 minute).

Separarea tuturor componentelor s-a putut realiza numai după două dezvoltări în aceeași direcție cu eluentul : acetat de etil-acid acetic glacial-metanol-apă (30 : 7,5 : 7,5 : 10, v/v). Separarea hexozelor începe deja după prima dezvoltare, dar datorită întinderii zonelor ele nu se separă total decît după a doua dezvoltare (tabelul 1).

Explicarea separării pe straturi de poliamidă-sticlă a hexozelor și respectiv a pentozelor (cu același număr de grupări OH) rezidă în faptul că, pe lângă procesul elementar de adsorbție-desorbție, se suprapune și procesul de repartiție lichid-lichid a acestora între eluent și faza staționară lichidă. Se știe că atunci cînd moleculele de eluent sînt puternic polare ele pătrund în interiorul particulei producînd o umflare a acesteia, iar în unele cazuri pot rupe chiar și legăturile de hidrogen existente între lanțurile polimerului [12]. Aceste fapte confirmă formarea fazei staționare lichide și prin urmare existența mecanismu-

Tabel 2

Valorile  $R_f$  ale unor zaharuri pe straturi de silicagel- $R^*$  impregnat cu acetat și diferite sisteme de eluenți

Component	$R_f$		
	acetona-apă- $\text{CHCl}_3$ -metanol (9 : 0,5 : 1 : 2, v/v)	acetat de etil-propanol (3 : 2, v/v)	acetona-apă (9 : 1, v/v)
1. D(+)-Xiloză	0,63	0,42	0,53
2. L(+)-Arabinoză	0,54	0,34	0,65
3. D(-)-Fructoză	0,47	0,24	0,47
4. D(+)-Glucoză	0,52	0,20	0,54
5. D(+)-Galactoză	0,46	0,20	0,45
6. Lactoză	0,19	0,07	0,26

\* - produs la Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca.

lui elementar de separare cromatografică de repartitie la interfața lichid-lichid, dar nu trebuie neglijată nici interacțiunea componentului cu grupele poliamidei ( $=CO$  și  $=NH$ ).

În tabelul 2 sînt prezentate valorile  $R_f$  obținute pentru același sistem de componenți pe straturi de silicagel-R impregnat cu acetat de sodiu.

Cele mai bune separări s-au obținut cu eluentul acetonă-apă (9:1, v/v). Dar fructoza și galactoza rămîn neseperate datorită întinderii zonelor. Timpul de migrare pe aceste straturi este mult mai mare: pentru 10 cm sînt necesare 40 de minute.

În concluzie, se poate afirma că straturile din pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă se pot folosi cu succes pentru separarea hidraților de carbon. Cu toate că viteza de migrare este mult mai mare decît pe straturile de silicagel (ceea ce duce la o reducere considerabilă a timpului de analiză) spoturile sînt compacte și separările foarte bune.

(Intrat în redacție la 20 ianuarie 1978)

#### BIBLIOGRAFIE

1. P. Suci, *Lemnul-structură, proprietăți, tehnologie*, Ed. „Ceres”, București, 1975, p. 74.
2. V. Prey, H. Berbalk și H. Krauss, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 968.
3. F. Scheffer și R. Kickuth, *Z. Analyt. Chem.*, **191**, 116 (1960).
4. S. Gocan și C. Konnert, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **22**(2), 39 (1977).
5. Th. Hartwig și O. Wegschaidler, *J. Chromatog.*, **61**, 375 (1971).
6. I. Ruffini, *J. Chromatog.*, **74**, 246 (1972).
7. P. G. Pifferi, *Analyt. Chem.*, **37**, 925 (1965).
8. E. Stahl și V. Kaltenbach, *J. Chromatog.*, **5**, 351 (1961).
9. T. Mezzetti, *J. Chromatog.*, **63**, 329 (1971).
10. S. Gocan, C. Konnert, și C. Lîteanu, *Brevet R.S.R.* nr. 63 244 (28.05.1976).
11. I. L. Bryson și T. Mitchell, *Nature*, **167**, 864 (1951).
12. B. Zawta și W. Hölzel, *Pharmazie*, **23**, 174 (1968).

#### THE SEPARATION OF SOME SUGARS ON POLYAMIDE IMPREGNATED GLASS POWDER THIN LAYER PLATES

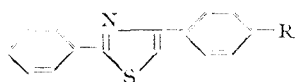
(Summary)

The paper studied the separation of some sugars (pentose, hexose) on glass thin layers impregnated with polyamide. Although the rate of elution is far higher than in the case of silica-gel layers, the spots are compact and the separation is very good.

SCHIFF'S BASES FROM 2-PHENYL-4-(4'-AMINO-PHENYL)-THIAZOLE  
AND 4-AMINO-BIPHENYL

VALER FĂRCĂȘAN and ADRIANA DONEA

In a previous work [1] we prepared the 2-phenyl-4-(4'-amino-phenyl)-thiazole (I) by the reduction of the 2-phenyl-4-(4'-nitrophenyl)-thiazole (II)



I, II, VII ... XIV, XXIII

I R = NH<sub>2</sub>II R = NO<sub>2</sub>VII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>VIII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(m)IX R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(p)X R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,4)XI R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (m)XII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (p)XIII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (p)XIV R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (p)

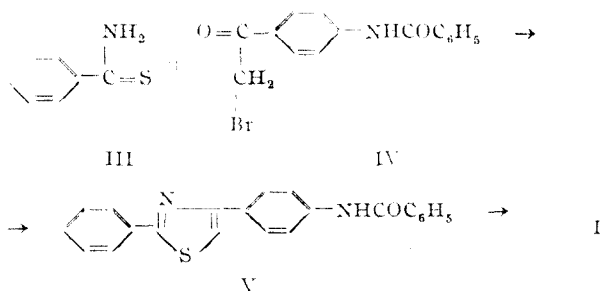
XXIII R = H

VI, XV ... XXII, XXIV

VI R = NH<sub>2</sub>XV R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XVI R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(m)XVII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(p)XVIII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2,4)XIX R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (m)XX R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (p)XXI R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (p)XXII R = N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (p)

XXIV R = H

We obtained the same product, I, by the condensation of thiobenzamide (III) with 4-benzoylamino- $\omega$ -bromo-acetophenone (IV) and subsequent hydrolysis of the reaction product (V).



Taking into account the electrondensity distribution in the thiazole ring and particularly for the 4-position, we consider of interest to compare the behaviours of the amine I with that of 4-amino-biphenyl (VI) and some of their derivatives.

For this reason we prepared the azomethines listed in table 1 and 2, by reacting the amines I and VI with the suited aromatic aldehydes.

The comparison to be discussed further on is concerned with the IR spectra, in the 1550-1700 cm<sup>-1</sup> region, of compounds listed in table 3. This region was analysed with the aim to identify the C=N stretching frequencies

Schiff's bases from 2-Phenyl-4-(4'-aminophenyl)-thiazole (I)

Table 1

Schiff's base	Aldehyde condensed with I	Solvent used for recrystallization	Melting point °C and colour	Formula (Molecular weight)	Analysis N%,	
					Calculated	Found
VII	Benzaldehyde	Methanol	155-6 white cream-coloured	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S (340.43)	8.22	8.64
VIII	m-Nitrobenzaldehyde	Amyl alcohol	173.5-4.5 <sup>o</sup> mustard-yellow	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (385.43)	10.90	11.05
IX	p-Nitrobenzaldehyde	Ethanol	187-9 <sup>o</sup> yellow-orange	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (385.43)	10.90	11.12
X	2,4-Dinitrobenzaldehyde	Amyl alcohol	206-7 brick-coloured	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (402.41)	13.02	13.32
XI	m-Chlorobenzaldehyde	Ethanol	137-9 <sup>o</sup> yellow	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> SCl (374.87)	7.47	7.65
XII	p-Chlorobenzaldehyde	Toluene or ethanol	183-5 <sup>o</sup> yellow	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> SCl (374.87)	7.47	7.12
XIII	p-Methylbenzaldehyde	Ethanol	166-7 <sup>o</sup> pale cream-coloured	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S (354.46)	7.90	8.21
XIV	p-(Dimethylamino) benzaldehyde	Xylene	213-15 yellow	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S (383.50)	10.96	11.05

Schiff's bases from 4-amino-biphenyl (VI)

Table 2

Schiff's base	Aldehyde condensed with VI	Solvent used for recrystallization	Melting point °C and colour	Formula (Molecular weight)	Analysis N%,	
					Calculated	Found
XV*	Benzaldehyde	Methanol	147.5-8.5 <sup>o</sup> white-cream-coloured	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N (257.32)	5.88	6.01
XVI	m-Nitrobenzaldehyde	Ethanol	139-41 <sup>o</sup> cream-yellowish	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (302.32)	9.27	9.65
XVII**	p-Nitrobenzaldehyde	Ethanol	181-3 <sup>o</sup> orange	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (302.32)	9.27	9.46
XVIII	2,4-Dinitrobenzaldehyde	Ethanol or xylene	156-8 <sup>o</sup> brick-coloured	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (347.32)	10.99	11.16
XIX	m-Chlorobenzaldehyde	Ethanol	113.5-15 <sup>o</sup> white-cream-coloured	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> NCI (291.76)	4.80	5.16
XX	p-Chlorobenzaldehyde	Toluene	177.5-9 <sup>o</sup> yellow-cream-coloured	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> NCI (291.76)	4.80	5.29
XXI	p-Methylbenzaldehyde	Ethanol	139-41 <sup>o</sup> cream-coloured	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N (271.34)	5.16	5.42
XXII***	p-(Dimethylamino)benzaldehyde	Amyl alcohol	210 <sup>o</sup> mustard-yellow	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (300.39)	9.33	9.54

\* Lit [2] \*\* Lit [3] \*\*\* Lit [3]

Table 3  
IR spectra in the 1550–1700  $\text{cm}^{-1}$  region (in  $\text{CHCl}_3$ )

Substances	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
2,4-Diphenyl-thiazole (XXIII)	<u>1585</u> (m), <u>1610</u> (t), 1620 sh(s), 1965(s)
Biphenyl (XXIV)	<u>1578</u> (m), <u>1605</u> (t), 1630 sh(s), 1670(vs), 1965(s)
2-Phenyl-4-(4'-aminophenyl)thiazole (I)	1565(vs), 1580(vs), <u>1629</u> (t), 1645 sh(vs)
4-Aminobiphenyl (VI)	1570 sh(vs), 1580 sh(vs), 1610 sh(m), <u>1629</u> (t), 1660 sh(vs)
2-Phenyl-4-(4'-benzylidenamino)phenylthiazole (VII)	<u>1585</u> (m), <u>1605</u> (m <sub>2</sub> ), 1620 sh(m), <u>1633</u> (m <sub>2</sub> )
4-Benzylidenamino-biphenyl (XXV)	1570 sh(vs), <u>1595</u> (m), <u>1605</u> (m <sub>2</sub> ), 1627 sh(m), <u>1635</u> (m <sub>2</sub> )
2-Phenyl-4-(4'-p-nitrobenzylidenamino)phenylthiazole (IX)	1565 sh(s), 1605(m), <u>1638</u> (s)
4-(p-Nitrobenzylidenamino)-biphenyl (XVII)	1585 sh(s), 1605(m), <u>1635</u> (s)
2-Phenyl-4-(4'-p-dimethylaminobenzylidenamino)phenylthiazole (XIV)	<u>1560</u> (m), 1595(vi), <u>1612</u> (t), 1630 sh(s), 1675(s)
4-(p-Dimethylaminobenzyliden amino)-biphenyl (XXII)	1560(m), 1595(vi), <u>1612</u> (t), 1635 sh(s)

The IR spectra of XXIII [4], XXIV [5], and VI [6] were registered earlier. The references [4] [5] and [6] regard the latest works. The underlined frequencies are those discussed.  
 † = intense, m = medium (m<sub>1</sub> = m<sub>2</sub> < m<sub>3</sub>), s = slight, sh = very slight, sh = shoulder.

of Schiff's bases and particularly that of substances VII, IX and XIV containing an additional C=N bond in the thiazole ring.

The spectra of 2,4-diphenyl-thiazole (XXIII) and biphenyl (XXIV), except a very slight band at 1670  $\text{cm}^{-1}$  of XXIV, are very similar.

The 1585 respectively 1578 and 1610 respectively 1605  $\text{cm}^{-1}$  bands may be assigned to the skeletal vibration, involving carbon to carbon stretching within the aromatic rings. This assumption is also supported by the sequence of the bands' intensity — 1610 > 1555 and 1605 > 1578  $\text{cm}^{-1}$  — observed by other monosubstituted benzene derivatives [7]. In the case of 2,4-diphenylthiazole (XXIII) the IR spectrum, was run earlier in KBr pellets [4] and the 1595  $\text{cm}^{-1}$  band — corresponding to the 1585  $\text{cm}^{-1}$  one observed by us in chloroform solution — was supposed to be an  $\nu_{\text{CN}}$  band. The above data indicate probably an overlapping of  $\nu_{\text{CN}}$  and  $\nu_{\text{CC}}$  bands.

The spectra of amines I and VI show an intense band at 1629  $\text{cm}^{-1}$  with shoulders. This is the N—H bending band overlapping the other one.

In the spectra of azomethines VII and XV three bands were observed. Those at 1633 respectively 1635  $\text{cm}^{-1}$  may be assigned to the  $\nu_{\text{C=N}}$  of the azomethine group. The two other bands fit, according to position and intensity, with the  $\nu_{\text{CC}}$  one (see also I and VI).

If the spectra of azomethines VII and XV are compared with those of the derivatives substituted in the para position of the benzal part of the molecule with the  $\text{NO}_2$  (IX, XVII) or  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (XIV, XXII) groups, the effects of the substituent on the  $\nu_{\text{CN}}$  band can be obviously observed. The  $\text{NO}_2$  group does not actually affect the position but lower dramatically the intensity, while the  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  group shifts this band toward lower frequen-

cies and increases the absorption. These data agree with the reported one for other Schiff's bases, e.g. [8].

As it can be seen from the data presented in table 3 and discussed above, no significant differences may be observed between the two series of derivatives, namely that of 2,4-diphenylthiazole (XXIII) and biphenyl (XXIV).

The comparison of other properties of the two series of Schiff's bases will be the topic of a subsequent work.

**Experimental.** The m.p. were determined in capillaries and are uncorrected.

For the recording of IR spectra in chloroform a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR 20 was used.

*4-Benzoylamino- $\alpha$ -bromo-acetophenone* (IV). To a suspension of 2,39 g (0,01 mole) 4-benzoylamino-acetophenone (XXV) 9% in 85 ml dioxane and 20 ml ethyl ether, a solution of 0,51 ml (0,01 mole) bromine in 20 ml dioxane was stepwise added at 20° under stirring. The mixture was refluxed for 30 min. and after cooling the precipitate was filtered. The crude product 2 g (62,5%) melts at 168–170°. After repeated recrystallization from ethanol the pure compound was obtained. Pink crystals, m.p. 172–173° C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>2</sub> (318,2) Calcd. N 4,40 Found N 4,95.

*2-Phenyl-4(4'-benzoylamino-phenyl)thiazole* (V). To a solution obtained by warming 4,38 g (0,014 mole) of IV with 50 ml ethanol a solution of 1,9 g (0,014 mole) thiobenzamide (III) in 50 ml ethanol was added. After one minute a precipitate was formed. The mixture was refluxed for 2 hours and after cooling the precipitate was filtered and dried. The crude product 4,15 g (75%) m.p. 195–204° was recrystallized from ethanol. The pure substance melts at 208°.

The mixed m.p. with an authentic sample [1] give no depression.

*2-Phenyl-4(4'-aminophenyl)thiazole* (I). A mixture of 0,2 g (0,0005 mole) V, 5 ml water and 2 ml concentrated sulfuric acid was refluxed for an hour. After cooling the precipitate was filtered suspended in water, neutralised with a solution of sodium carbonate and then once more filtered. The precipitate was washed with water and dried. After recrystallization from methanol, 0,11 g (87%) pure I, m.p. 147° were obtained.

The mixed m.p. with an authentic sample [1] give no depression.

*Schiff bases VIII...XII.* A solution at 0,001 mole I in 10 ml ethanol and a solution of 0,001 mole of aldehyde in 15 ml ethanol were mixed and refluxed for one hour. After cooling the precipitate was filtered and recrystallized. Other data were listed in table 1.

*Schiff bases XV...XXII.* A solution of 0,002 mole VI in 10 ml ethanol and 0,002 mole aldehyde in 10 ml ethanol were used to prepare these Schiff bases in the conditions described above for the azomethines VII...XIV. Additional data were given in table 2.

(Received February 1, 1973)

## REFERENCES

1. A. Silberg, V. Fărcașan, A. Donea and M. Tomoaia, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18**(1), 59 (1973).
2. F. Bell and J. Kenyon, J. Chem. Soc., **1926**, 2705.
3. L. Bauer, J. Cymerman and W. J. Sheldon, J. Chem. Soc., **1951**, 2342.
4. G. Vernin, J. P. Aune, H. J. Dou and J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 4523.
5. A. Sournia, G. Fleury, V. Tabacik, B. Tinland and Sh. Suzuki, Compt. rend., **276** (10) B 361 (1973).
6. E. Krystalločich, G. Moiseeva, and M. P. Yagudaev, Uzb. Khim. Zh., (97), 21 (1971).
7. M. Avram and Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia in infraroșu. Aplicații în chimia organică*. Ed. tehnică, București, 1966, p. 279.
8. W. Krauss and C. G. I. Wagner, Z. Naturforsch., **22a**, 746, (1967).
9. F. D. Chattaway, Proc. Chem. Soc., **19**, 50 (1903).

## BAZE SCHIFF DE LA 2-FENIL-4-(4'-AMINO-FENIL)-TIAZOL ȘI 4-AMINO-BIFENIL

(R e z u m a t)

Prin condensarea 2-fenil-4-(4'-amino-fenil) tiazolului (I) și a 4-amino-bifenilului (VI) cu o serie de aldehyde aromatice se obțin azometinele VII ... XIV respectiv XV ... XXII.

Se analizează spectrele IR ale substanțelor trecute în tabelul 3 cu scopul identificării benzii  $\nu_{\text{CN}}$  a bazelor Schiff. Comparând poziția și intensitatea acestei benzi la cîte trei derivați provenind, pe de o parte de la I, pe de altă parte de la VI, nu se constată diferențe semnificative între cele două serii.



STUDIUL CONDUCTOMETRIC AL POLIACIDULUI ACRILIC  
ÎN AMESTECURI APĂ-ETANOL

LUCIA ZADOR și IUDITA MUREȘAN

Studiul polielectroliților efectuat în vederea elucidării unor fenomene biologice a scos la iveală însușiri interesante, printre care transformările de conformație ocupă un loc important. Astfel, poliacidul metacrilic și copolimerii săi prin neutralizare în mediu apos trec din conformația de ghem compact în cea de ghem afinat [1—4]. La poliacidul acrilic (PAA) nu a fost găsită o tranziție similară. Noi am încercat să provocăm și în acest caz o transformare de conformație, modificând constanta dielectrică a mediului. De aceea am neutralizat parțial PAA în amestecuri apă-alcool etilic de diferite compoziții. Menționăm faptul că literatura nu semnaleză cercetări în solvent mixt. Măsurătorile viscozimetrice [5] au indicat o trecere bruscă de la conformația de ghem umflat sau parțial îndreptat la globulă compactă în mediu preponderent alcoolic. Tranziția poliacidului acrilic între două stări diferite este confirmată de rezultatele potențimetrice [6].

Scopul lucrării de față este de a aduce o nouă dovadă în favoarea transformărilor structurale ce au loc în soluțiile de PAA, precum și de a obține informații suplimentare cu privire la desfășurarea procesului.

**Tehnica experimentală.** S-au titrat conductometric soluții de PAA de concentrație constantă ( $1,11 \cdot 10^{-2}$  moli monomer/l) cu KOH în solventul mixt apă-alcool etilic\*. Concentrația polimerului și raportul de amestecare al componentilor solventului au fost identice cu cele din măsurătorile potențimetrice și viscozimetrice. Soluțiile s-au preparat analog [6]. De asemeni, în cursul titrării nu s-a modificat compoziția solventului. Pentru comparație s-au făcut determinări și la acidul monomeric în solvent cu 62,2% EtOH. Conductibilitatea soluțiilor s-a măsurat cu un conductometru Radelkis OK 102, în atmosferă inertă, într-o celulă de titrare termostată la  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Adaosul de KOH s-a făcut cu seringă micrometrică și a corespuns unei variații a gradului de neutralizare  $\alpha$  de aproximativ 0,01 la începutul titrării, apoi de 0,02—0,04. Constanta celulei de conductibilitate determinată cu KCl 0,1, 0,02 și 0,01 N a fost  $c = 0,6751 \text{ cm}^{-1}$ .

**Rezultate și discuții.** Fig. 1 redă variația conductibilității specifice  $\lambda$  cu  $\alpha$ . După cum se vede s-au obținut două tipuri de curbe. a) În cazul amestecurilor bogate în apă (0—41,3% EtOH)  $\lambda$  la început scade, apoi crește cu gradul de neutralizare. Minimum se deplasează la valori  $\alpha$  din ce în ce mai mici, pe măsură ce crește conținutul de alcool, după care dispare (41,3% EtOH). b) La amestecurile cu concentrație ridicată de EtOH,  $\lambda$  prezintă câte un maxim urmat de minim. Îmbogățirea solventului în etanol deplasează aceste puncte extreme la grade de neutralizare tot mai scăzute.

Influența naturii solventului asupra conductibilității este ilustrată în fig. 2. Se constată că la orice grad de neutralizare  $\lambda$  scade când solventul se concentrează în alcool etilic și anume, cu atât mai sensibil cu cât  $\alpha$  este mai mare. Panta scăderii conductibilității specifice pentru  $\alpha > 0,3$  crește însă brusc

\* La măsurătorile experimentale a participat studenta Renate Fielk.

în zona 33% EtOH, pe cînd între 62 și 96% EtOH ea e redusă la orice grad de neutralizare. O dependență similară prezintă și coeficientul de expansiune [5].

Spre a verifica dacă alura interesantă a curbelor  $\lambda = f(\alpha)$  este specifică polimerului în solventul utilizat, s-au efectuat determinări și cu acid acrilic (AA) în mediu preponderent alcoolic. Fig. 3 prezintă rezultatele obținute.

Se remarcă conductibilitatea specifică superioară a monomerului față de a polimerului la toate valorile lui  $\alpha$ , indicînd faptul că mobilitatea ionului acrilat este mai mare decît a poliionului. Totodată, spre deosebire de PAA  $\lambda$  variază monoton cu gradul de neutralizare la acidul acrilic. Prin urmare, punctele extreme sînt caracteristice exclusiv poliacidului în amestec de solvenți.

Scăderea lui  $\lambda$  cu  $\alpha$  ar putea fi cauzată de modificarea conformației polianionului. Confirmarea acestei presupuneri reiese din compararea rezultatelor conductimetrice cu cele viscozimetrice și potențimetrice, ilustrată de fig. 4.

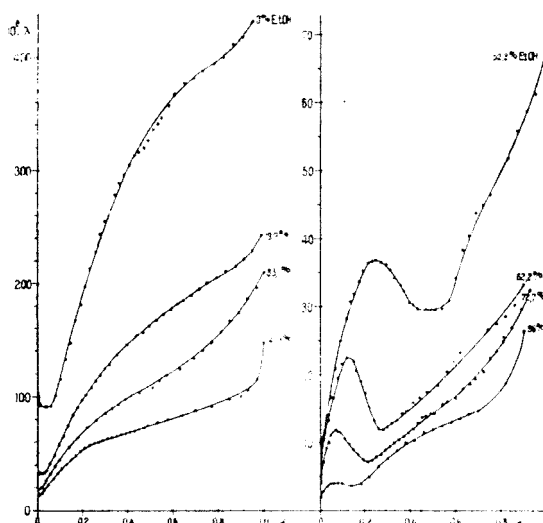


Fig. 1. Diagrame  $\lambda = f(\alpha)$  în amestecuri apă-etanol.

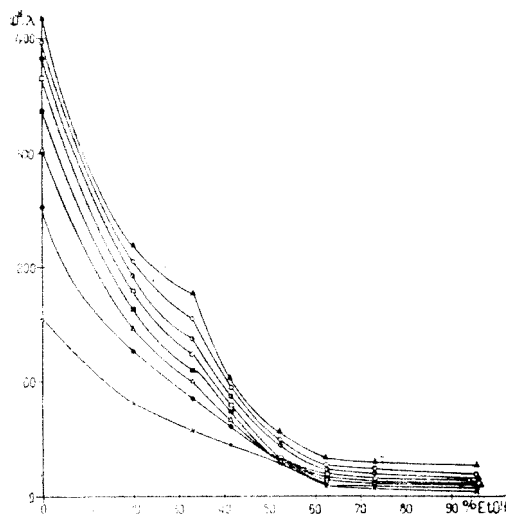


Fig. 2. Variația lui  $\lambda$  cu % EtOH la diferite grade de neutralizare:  $\alpha = 0,15$  (○);  $\alpha = 0,3$  (●);  $\alpha = 0,4$  (Δ);  $\alpha = 0,5$  (■);  $\alpha = 0,6$  (□);  $\alpha = 0,7$  (⊙);  $\alpha = 0,8$  (⊖);  $\alpha = 0,9$  (▲).

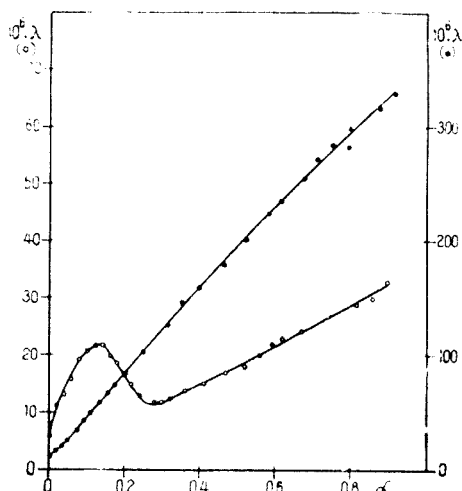


Fig. 3. Conductibilitatea specifică a PAA (○) și AA (●) de concentrație  $1,11 \cdot 10^{-2}$  moli monomer/l în solvent cu 62,2% EtOH la diferite grade de neutralizare.

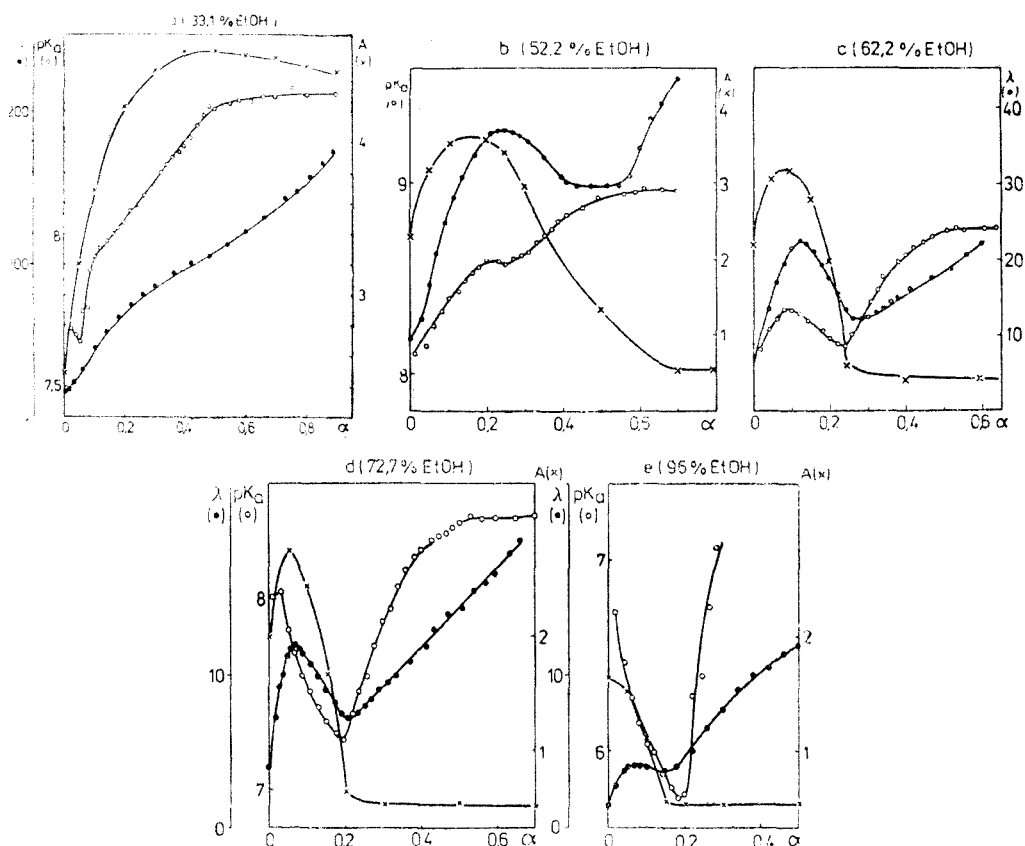


Fig. 4. Dependența mărimilor  $pK_a(\bullet)$ ,  $\lambda(\circ)$  și  $A(\times)$  de  $\alpha$  la PAA ( $c = 1,11 \cdot 10^{-2}$  moli monomer/l) în amestecuri H<sub>2</sub>O—EtOH.

S-a notat cu  $A$  coeficientul de expansiune convențional dat de raportul rădăcinii cubice a indicelui de viscozitate ( $\eta_{sp}/c$ ) în solventul respectiv și în HCl 0,2 N.

$$A = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)^{1/3} \bigg/ \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{HCl}}^{1/3} \quad (1)$$

Am folosit mediu acid pentru a lua drept stare de referință cea a poliacidului neionizat.

Drept măsură a acidității în solventul mixt am utilizat  $pK_a$ -ul exprimat de relația

$$pK_a = pH + \log \frac{1-\alpha}{\alpha} + \log c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

Fig. 4a este reprezentativă pentru domeniul soluțiilor bogate în apă. Măsurătorile indică creșterea  $pK_a$ -ului, a expansiunii moleculelor și conductibilității specifice cu încărcarea catenei. Scăderea pantei curbelor cu creșterea

lui  $\alpha$  se explică prin așa numita „legare a contraionilor” cauzată de câmpul electrostatic al sarcinilor cu densitate crescândă.

Constatăm că în mediu predominant alcoolic (fig. 4 b, c, d, e) pe măsură ce neutralizarea avansează, coeficientul de expansiune crește, apoi scade pînă la  $A < 1$  (molecula este mai înghemuită decît în stare neionizată în apă) și în final rămîne constant. Acest fapt dovedește trecerea de la conformația de ghem umflat sau parțial îndreptat la globulă compactă. Tăria poliacidului, care de asemeni depinde de conformație, prezintă două porțiuni ascendente corespunzătoare ionizării PAA în cele două stări, separate prin domeniul de tranziție marcat de zona descendentă a curbei.

Fig. 4 b, c, d, e arată că punctele caracteristice ale dependenței celor trei mărimi ( $A$ ,  $pK_a$  și  $\lambda$ ) de  $\alpha$  sînt situate la grade de neutralizare practic identice, deci ele semnaleză același fenomen. Analogia dintre diagramele  $\lambda = f(\% \text{ EtOH})$  și  $A = f(\% \text{ EtOH})$  demonstrează că scăderea bruscă a conductibilității specifice și a coeficientului de expansiune cu creșterea conținutului de etanol este provocată tot de transformarea conformațională a poliacidului acrilic. Am propus schema redată în fig. 5 pentru această transformare [5].

Presupunem că structura de lanț a PAA permite ca interacțiunile nefavorabile din punct de vedere energetic dintre grupele COOK și moleculele de EtOH să nu ducă la pierderea solubilității lanțurilor, ci la modificarea formei lor. Conformația nouă poate asigura o energie liberă mai scăzută prin „ascunderea” față de solvent a unei fracțiuni mai mari de grupări COOK decît este capabilă conformația parțial îndreptată, umflată.

Rezultatele conductometrice arată că în mediu preponderent apos PAA prezintă comportamentul clasic al poliacizilor. Aici mobilitatea polianionului crește cu  $\alpha$ , respectiv cu sarcina specifică. La sistemele în care are loc transformarea conformațională, orientarea spre interiorul globulei a grupărilor ionizate produce scăderea mobilității poliionului în cursul tranziției. Începînd de la  $\alpha$ , la care s-a atins împachetarea cea mai compactă, numărul grupelor carboxilice exterioare nu se mai modifică. Neutralizarea în continuare mărește ionizarea grupelor externe ducînd astfel la creșterea mobilității.

**Concluzii.** 1. Corelarea rezultatelor viscozimetrice, potențiometrice și conductometrice arată că transformarea conformațională a poliacidului acrilic este marcată de porțiunea descendentă a curbelor  $pK_a = f(\alpha)$ ,  $A = f(\alpha)$ ,  $\lambda = f(\alpha)$  și de scăderea bruscă a coeficientului de expansiune și conductibilității specifice cu creșterea conținutului de alcool la  $\alpha$  constant.

2. Conductometria este o metodă care poate servi la punerea în evidență a modificărilor conformaționale suferite de polielectroliti.

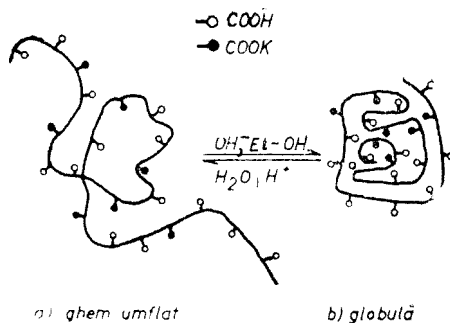


Fig. 5. Transformarea conformațională a ghem umflat-globulă compactă la PAA.

## BIBLIOGRAFIE

1. J. C. Leyte și M. Mandel, *J. Polymer Sci., Part. A-2*, 1879 (1964).
2. G. Barone, V. Crescenzi și F. Quadrifoglio, *Ricerca Sci.*, **35** (IIA), 393 (1965).
3. G. Barone, V. Crescenzi și F. Quadrifoglio, *Ricerca sci.*, **35** (IIA), 1069 (1965).
4. G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio și V. Vitagliano, *Ricerca sci.*, **36**, 477 (1966).
5. I. Zador și I. Mureșan, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 353 (1974).
6. I. Mureșan și L. Zador, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai. Chem.*, **18**(1), 89 (1973).

## CONDUCTOMETRIC STUDY OF POLYACRYLIC ACID IN WATER-ETHANOL MIXTURES

## (Summary)

A conductometric study of polyacrylic acid (PAA) and its monomeric acid at different degrees of neutralization ( $\alpha$ ) in water ethanol mixtures was carried out. The obtained data attests that the limiting points appearing in solvent media with high ethanol % on conductivity -  $\alpha$  curves, are determined by the macromolecular structure of PAA. The comparison of the conductometric results with the viscosimetric and potentiometric ones shows that the characteristic points on  $\lambda = f(\alpha)$  and  $\lambda = f(\% \text{ EtOH})$  curves indicate the conformational transition from more or less expanded coils to compact globules. The interpretation of the observed conductometric peculiarities of PAA is also given.

CINETICA DESCOMPUNERII CU IOD A UNOR COMPLECȘI ACETILENICI  
AI DICOBALT OCTACARBONILULUI (I)  
Ciclohexilacetilenil carbinol dicobalt-hexacarbonilul (CADH)

IUDITA MUREȘAN și EUGEN CĂMPIAN

Descompunerea cu iod constituie principala metodă de dozare a carbonililor de cobalt.

Studiul reacției CADH cu  $I_2$  în soluție toluenică reprezintă continuarea cercetărilor privind reacția de descompunere cu iod a dicobalt-octacarbonilului (DO). Aceasta s-a dovedit a fi de ordinul întâi față de DO și de ordinul zero față de iod [1].

Ecuatia probabilă a reacției studiate în prezenta lucrare este



CA fiind  $C_6H_{11}(OH)(C\equiv CH)$ , iar CADH complexul dintre CA și dicobalt-hexacarbonil (DH). Ea este sprijinită de constatarea că numărul de moli CO puși în libertate dintr-un mol CADH este 6.

**Tehnică experimentală, materiale.** Reacția s-a urmărit prin măsurarea și înregistrarea continuă, la volum constant, a creșterii de presiune cauzate de către degajarea  $CO^*$ . S-au folosit instalația, modul de lucru și principiile de calcul identice cu cele de studiu a descompunerii DO, care vor fi descrise ulterior. Pentru o serie de experiențe (notate cu litere mici), CADH s-a sintetizat în metanol conform metodei descrise pentru obținerea complexului difenilacetilenic [2], iar produsul s-a solvit în toluen. Pentru altă serie (notate cu cifre) CADH s-a sintetizat în vasul de măsurare, din soluțiile toluenice titrate ale reactanților. În aceste cazuri s-a înregistrat variația de presiune în timp, atât pentru reacția de sinteză cit și pentru cea de descompunere cu  $I_2$ . Cifrele din dreptul curbelor corespund numărului experienței din tabelul I. Concentrațiile molare inițiale ale reactanților s-au notat cu *a* pentru DO, cu *b* pentru CA, cu *c* pentru CADH și cu *d* pentru iod. Prin variabila de conversie *x* se înțelege 1,6 din numărul de moli CO degajați dintr-un litru de soluție CADH.

**Rezultate experimentale.** Efectuând un număr mare de experiențe în condiții identice, s-a obținut o varietate mare de curbe de conversie, toate în formă de S. Fig. 1 redă spre exemplificare câteva dintre acestea.

Pentru a verifica dacă fenomenul autoaccelerării (neîntilnit la reacția dintre DO și  $I_2$ ) este sau nu legat de natura solventului, am efectuat reacția în condiții identice și în mediu de  $CCl_4$ . Am ales acest solvent întrucât spre deosebire de toluen el nu poate forma complecși cu  $I_2$ . Fig. 2 ilustrează curbele de conversie obținute.

Rezultă că autoaccelerarea nu este legată de natura solventului și că lipsa de reproductibilitate este cauzată în primul rând de caracterul fotochimic al reacției, de intensitatea variabilă a iluminării vasului de reacție.

Pentru verificarea caracterului fotochimic și găsirea condițiilor de reproductibilitate s-a vopsit instalația în negru. Fig. 3 ilustrează influența iluminării asupra curbelor de conversie.

\* La determinările experimentale a participat studenta Jeremias Magdolna. Pentru detalii experimentale și calcul vezi lucrarea sa de diplomă, 1977.

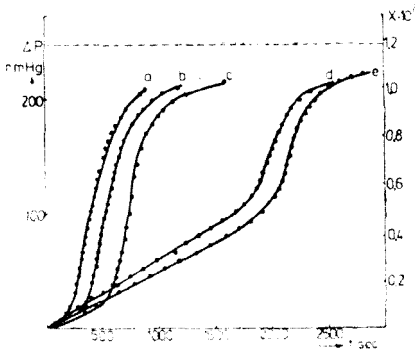


Fig. 1. Exemple de curbe de conversie obținute pentru descompunerea CADH cu I<sub>2</sub> în soluție toluenică în condiții identice ( $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $c: \frac{d}{2} = 1:5$ ,  $c = 1,2 \cdot 10^{-2}$  mol/l).

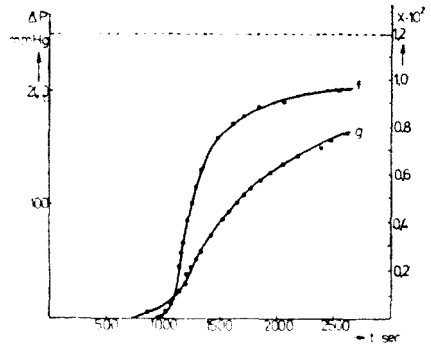


Fig. 2. Exemple de curbe de conversie obținute pentru descompunerea CADH cu I<sub>2</sub> în soluție CCl<sub>4</sub> în condiții identice ( $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $c: \frac{d}{2} = 1:5$ ,  $c = 1,2 \cdot 10^{-2}$  mol/l). Experiența *f* s-a efectuat la lumina zilei, iar *g* la iluminare artificială fluorescentă.

Se poate constata că reacția este fotosensibilă în domeniul vizibil și pentru efectuarea ei termică sursele de lumină trebuie evitate atât în cursul reacției cât și la păstrarea reactanților. Se mai poate observa că viteza descompunerii termice a CADH cu I<sub>2</sub> la 20°C este prea redusă pentru a permite un studiu cantitativ. În continuare am efectuat experiențele la 40°, 45° și 50°C. Pentru evitarea iluminării reactanților la păstrare, CADH s-a sintetizat în vasul de reacție din CA și DO, chiar înaintea reacției de descompunere cu iod. Fig. 4 ilustrează reproductibilitatea și influența concentrației iodului.

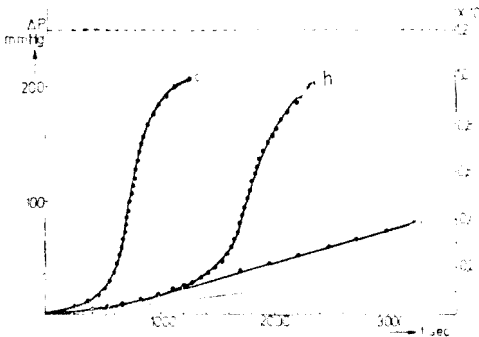


Fig. 3. Curbe de conversie obținute în condiții ca la fig. 1 pentru reacția efectuată la lumină *c* și la întuneric *h* și *i*. Pentru reacția *h* reactanții au fost păstrați la lumină, în timp ce la experiența *i* reactanții s-au păstrat înainte de reacție timp de 20 ore în întuneric.

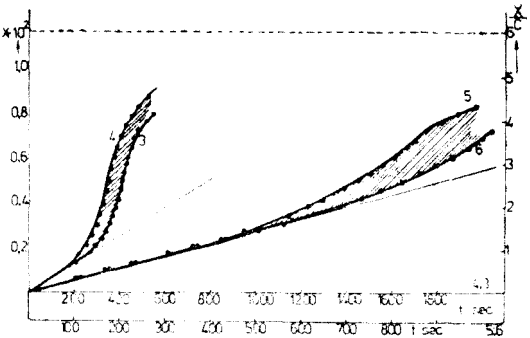


Fig. 4. Reproductibilitatea curbelor de conversie trasate în întuneric folosind CADH proaspăt sintetizat în reactor la 45°C și  $c = 1,15 \cdot 10^{-2}$  pentru diferite concentrații de iod. Raportul  $c: \frac{d}{2}$  a fost de 1:5 pentru experiențele 3 și 4 și de 1:1 pentru 5 și 6.

Ea reprezintă pentru echivalență și exces de iod cite două experiențe paralele. Se poate vedea că, în condițiile experimentale adoptate, s-a reușit asigurarea reproductibilității însă numai pentru domeniul inițial, lent al reacției. Lipsa reproductibilității în domeniul autoaccelerării indică mai degrabă un mecanism de lanț decît unul autocatalitic. Vitezele inițiale ( $v^0$ ) corespunzătoare porțiunilor inițiale liniare ale curbelor de conversie sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Condiții de efectuare și rezultate numerice pentru principalele experiențe folosite la calcule

Nr. exp.	$t^{\circ}\text{C}$	$c \cdot 10^2$ mol/l	$\frac{d}{2} \cdot 10^2$ mol/l	$v_0 \cdot 10^6$	$k_{\text{exp.}} = v_0/c^2 \cdot \frac{d}{2}$
1	20	1,20	6,00	0,55	0,00637
2	40	1,15	5,75	6,44	0,854
3	45	1,15	5,75	13,10	1,730
4	45	1,15	5,75	13,90	1,830
5	45	1,15	1,15	2,70	1,790
6	45	1,15	1,15	2,75	1,830
7	45	1,72	0,86	4,68	1,840
8	50	1,15	5,75	21,17	2,810

Ele pot servi pentru studiul legii de viteză „inițiale” conform relației

$$v^0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = kc^{\gamma}d^{\delta} \quad (2)$$

unde  $\gamma$  și  $\delta$  reprezintă ordinul de reacție parțial față de CADH, respectiv față de iod, în etapa inițială.

Experiențele ilustrate în fig. 4 permit determinarea ordinului parțial față de iod, pe baza relației

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{\delta} \quad (3)$$

Notînd cu 1 media experiențelor 3—4 și cu 2 cea pentru 5—6 se obține din datele tabelului 1

$$\delta = 0,99$$

Rezultă că spre deosebire de descompunerea DO a cărei viteză nu depinde de concentrația iodului, cea a CADH are în etapa inițială ordinul întii față de iod.

Fig. 5 reflectă influența concentrației carbonilului.

Din valorile vitezelor inițiale ale experiențelor 6 și 7 am determinat ordinul parțial față de carbonil, folosind ecuația 2 transcrisă sub forma

$$\frac{v_{01} \cdot d_2}{v_{02} \cdot d_1} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\gamma} \quad (4)$$

Din datele trecute în tabelul 1 se obține  $\gamma = 2,04$



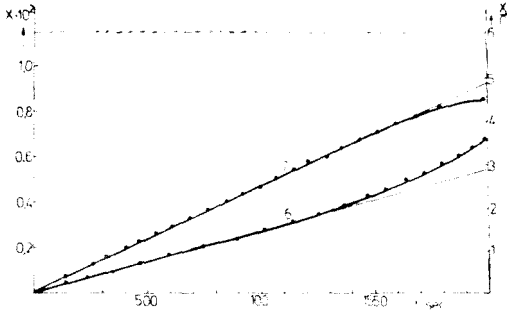


Fig. 5. Experiențe ilustrative pentru determinarea ordinului parțial față de CADH. Temperatura 45°C, 6)  $c = 1,15 \cdot 10^{-2}$ ,  $\frac{d}{2} = 1,15 \cdot 10^{-2}$  7)  $c = 1,72 \cdot 10^{-2}$ ,  $\frac{d}{2} = 0,86 \cdot 10^{-2}$ .

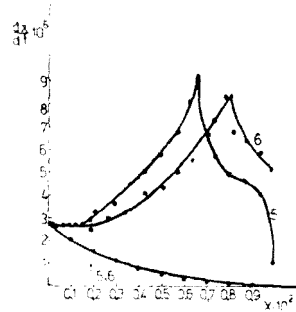


Fig. 6. Curbele de viteză experimentale (5,6) și cea teoretică ( $t_{5,6}$ ) corespunzătoare ecuației (6) pentru reacția  $c = \frac{d}{2} = 1,15 \cdot 10^{-2}$  mol/l,  $k_{\text{exp}} = 1,81$  ( $t = 45^\circ\text{C}$ ).

Rezultă că legea cinetică a vitezei inițiale este

$$v_0 = kc^2d = k_{\text{exp}}c^2 \frac{d}{2} \tag{5}$$

După cum se vede din tabelul 1, valorile constantelor de viteză inițiale, determinate pentru aceeași temperatură în condiții de concentrație diferite, concordă bine.

În cursul reacției însă legea de viteză inițială nu se păstrează, ceea ce reprezintă o altă deosebire esențială față de reacția DO cu  $I_2$ .

Fig. 6 ilustrează pentru experiențele 5 și 6 abaterea curbelor experimentale de cele teoretice calculate cu ajutorul relației

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{exp}}(c-x)^2 \left[ \frac{d}{2} - x \right] \tag{6}$$

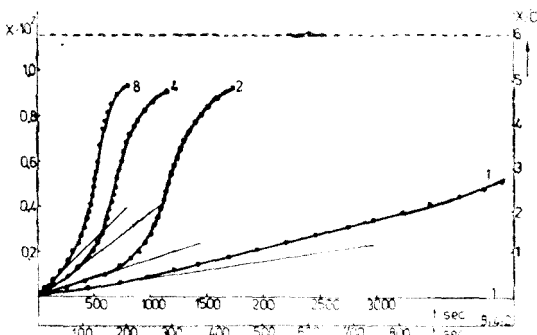


Fig. 7. Influența temperaturii asupra curbelor de conversie  $c = 1,15 \cdot 10^{-2}$  mol/l,  $c = \frac{d}{2}$  (1: 5 1) 20°C, 2) 40°C, 4) 45°C și 8) 50°C.

Lipsa de reproductibilitate, etapele staționare și de autoaccelerare indică toate un mecanism de lanț. Pentru etapele cu viteză staționară trebuie să admitem că concentrația promotorilor de lanț se păstrează constantă.

Pentru studiul mărimilor de activare inițiale, s-a urmărit influența temperaturii asupra curbelor de conversie în condiții de concentrație constante (fig. 7).

Din valorile  $v_0$  respectiv  $k_{\text{exp}}$  obținute (vezi tabelul 1) s-au de-

Tabel 2

Mărimile de activare și vitezele la 20 °C (calculate pentru echivalență la  $c = \frac{d}{2} = 10^{-2}$  mol/l) în comparație cu mărimile similare referitoare la reacția de descompunere cu iod a DO (1)

Compus	$\Delta H^*$ kcal/mol	$\frac{\Delta S^*}{\text{cal}}$ mol · grad	$\Delta G_{293}^*$ kcal/mol	$k_{293}$	$c = \frac{d}{2} = 10^{-2}$ mol/l
DO	25,9	22,3	19,35	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$
CADH	24,7	16,8	19,80	$6,44 \cdot 10^{-2}$	$6,44 \cdot 10^{-8}$

terminat mărimile de activare. Ele sînt redată în tabelul 2, alături de cele pentru reacția DO cu  $I_2$ .

Valoarea mai redusă a căldurii de activare poate fi cauzată de starea mai bogată în energie a compusului inițial. Faptul că  $\Delta S^*$  e sensibil micșorată poate fi atribuit trimolecularității reacției CADH față de reacția DO, bimoleculară. Faptul că  $\Delta S^*$  și la CADH este încă apreciabilă arată că în complexul de tranziție legăturile cu CO sînt slăbite.

Este interesant de observat că cele două reacții au la 20 °C valori egale pentru  $\Delta G^*$ . Cu toate acestea, a doua este mult mai lentă decît prima. Explicația rezidă în ordinele globale diferite (I—III). La concentrații de ordinul  $10^{-3}$ , două unități în ordinul reacției reduc viteza de  $10^6$  ori.

(Intrat în redacție la 21 martie 1978)

#### BIBLIOGRAFIE

- I. Mureșan, N. Almási, B. Böhm și V. Băliban, Lucrare prezentată la Congresul Național de Chimie, București, 1978.
- H. Greenfield, H. W. Stenberg, R. A. Friedel, J. N. Wotiz, R. Markby și J. Wender, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 120 (1956).

#### THE KINETICS OF THE OXIDATIVE DECOMPOSITION OF SOME ACETYLENIC DICOBALT HEXACARBONYLS WITH IODINE (I)

*Cyclohexylacetylenyl Carbinol Dicobalt Hexacarbonyl*

(Summary)

The kinetic investigation of the cyclohexylacetylenyl carbinol dicobalt hexacarbonyl (CADH)-iodine reaction puts in evidence, that in contrast to the dicobalt octacarbonyl (DO) iodine reaction, the first one is fotosensitive and has a chain mechanism. The kinetic law for the initial slow stage of the pure thermal reaction was established. Its form is  $v_0 = kc^2d$  where  $c$  and  $d$  are the initial concentrations of the carbonyl complex and iodine respectively. This trimolecular mechanism is also very different from that of the DO iodine reaction, governed during the whole conversion range by the kinetic rule  $v = k(c-x)$ .

The activation parameters were determined and discussed in comparison with those of the DO iodine reaction. Their values are:  $\Delta H^* = 24.7$  kcal · mole<sup>-1</sup>,  $\Delta S^* = 16.8$  cal · mole<sup>-1</sup> · degree<sup>-1</sup>,  $\Delta G_{293}^* = 21.05$  kcal · mole<sup>-1</sup>.

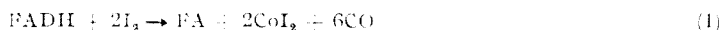
CINETICA DESCOMPUNERII CU IOD A UNOR COMPLECȘI ACETILENICI  
AI DICOBALT OCTACARBONILULUI (II)

Fenilacetilen dicobalt hexacarbonilul (FADH)

EUGEN CÂMPIAN și IUDITA MUREȘAN

Studiul reacției cu iod a  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\equiv\text{CH}$  (FADH) în soluție toluenică era menit ca, împreună cu lucrările anterioare [1,2], să urmărească influența ligandului acetilenic și a naturii substituentului din acest ligand asupra reacției de descompunere cu iod a carbonilului de cobalt. Această reacție are o importanță deosebită, deoarece deși constituie principala metodă de dozare a carbonililor mecanismul ei nu a fost studiat.

**Tehnică experimentală, materiale.** Instalația, modul de lucru, principiile de calcul au fost identice cu cele pentru reacția DO (dicobalt octacarbonil) respectiv CADH  $[\text{Co}(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{CH})]$ . S-au respectat toate condițiile care s-au găsit necesare pentru reproductibilitate la CADH. Astfel măsurătorile s-au efectuat la întuneric\*. Cu excepția primei serii de experiențe (ilustrate prin cele cu nr. 1-3) la care FADH s-a sintetizat în metanol după metoda descrisă în literatură [3], pentru toate celelalte FADH s-a sintetizat chiar înaintea descompunerii cu iod în vasul de măsurare din soluțiile toluenice titrate ale reactanților DO și FA. Concentrațiile inițiale ale acestora s-au notat cu  $a$  și  $b$ . Notația  $c$  și  $d$  s-a păstrat pentru concentrația inițială a complexului FADH și cea a iodului. Prin variabila de conversie  $x$  s-a reprezentat  $1/6$  din numărul de moli CO degajați dintr-un litru de soluție. Ea corespunde stoechiometriei stabilite experimental, care indică valabilitatea următoarei ecuații



**Rezultate experimentale.** Curbele de conversie obținute nu prezintă fenomene de autoaccelerare atât de pronunțate ca cele pentru CADH. Cu toate acestea problema reproductibilității este analogă. După cum se vede din exemplele redată în fig. 1 reproductibilitatea s-a putut realiza doar pentru partea inițială, liniară a curbelor de conversie.

În aceleași condiții de temperatură și concentrație, pentru experiențe paralele, viteza inițială se păstrează la o valoare staționară pînă la grade de conversie diferite, după care se modifică nereproductibil (vezi și fig. 5). Acestea constituie un indiciu de mecanism înlăunțuit. Se pare că la începutul reacției sînt favorizate condițiile de staționaritate (concentrația constantă a promotorilor). Dispariția acestor condiții este sau nu urmată de autoaccelerare (creșterea concentrației promotorilor) și are loc la conversii variabile.

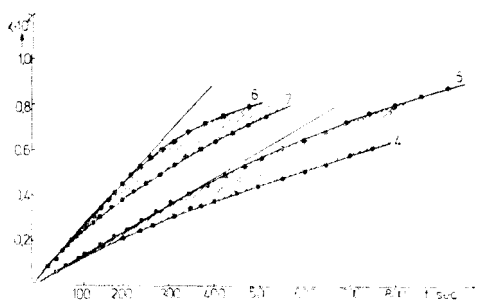


Fig. 1. Reproductibilitatea curbelor de conversie trasate în condiții identice  $c = 1,15 \cdot 10^{-2}$  mol l,  $d = 1$ ; 5, 4-5)  $40^\circ\text{C}$ , 6-7)  $45^\circ\text{C}$ .

\* La determinările experimentale a participat studenta Ilyés Sófalvi Adriane. Pentru detalii experimentale și de calcul vezi lucrarea sa de diplomă, 1977.

Trebuie remarcat că lumina albă, spre deosebire de reacția CADH, nu modifică aspectul curbei de conversie, nici valoarea vitezei inițiale. Experiențele efectuate la lumină la 40°C, raport 1 : 5, se situează în domeniul hașurat corespunzător experiențelor 5—4.

Faptele ilustrate în fig. 1 arată că exclusiv vitezele inițiale  $v_0$  sînt pasibile studiului cinetic. Valorile acestora pentru principalele experiențe au fost trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Condiții de efectuare și rezultate numerice privind principalele experiențe (numărul experiențelor corespunde cu cele din figuri)

Nr. exp.	$t^\circ\text{C}$	$c \cdot 10^2$ mol/l	$\frac{d}{2} \cdot 10^2$ mol/l	$v_0 \cdot 10^6$	$k_{\text{exp}} = 2k = \frac{v_0}{c \cdot \frac{d}{2}}$
1	20	1,2	6	2,46	$3,41 \cdot 10^{-2}$
2	30	1,2	6	6,05	$8,40 \cdot 10^{-3}$
3	30	1,2	0,6	0,60	$8,33 \cdot 10^{-3}$
4	40	1,15	5,75	10,16	$1,54 \cdot 10^{-2}$
5	40	1,15	5,75	11,70	$1,78 \cdot 10^{-2}$
6	45	1,15	5,75	21,98	$3,32 \cdot 10^{-2}$
7	45	1,15	5,75	21,67	$3,28 \cdot 10^{-2}$
8	45	1,15	1,15	4,41	$3,33 \cdot 10^{-2}$
9	45	1,72	0,86	5,01	$3,38 \cdot 10^{-2}$
10	50	1,15	5,75	33,20	$5,02 \cdot 10^{-2}$

Evident, valorile  $v_0$  permit stabilirea legii de viteză doar pentru etapa inițială. În acest scop am pornit de la relația

$$v_0 = \left( \frac{dx}{dt} \right)_0 = kc^{\gamma} d^{\delta} \quad (2)$$

Pentru determinarea valorii  $\delta$  am efectuat perechi de experiențe la aceeași temperatură și la aceeași concentrație a complexului (vezi fig. 2 și 3).

În aceste condiții  $kc^{\gamma} = \text{constant}$  și astfel

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} = \left( \frac{d_1}{d_2} \right)^{\delta} \quad (3)$$

Utilizînd datele trecute în tabelul 1 s-a obținut pentru 30°C (fig. 2)  $\delta = 1,00$  și pentru 45°C (fig. 3)  $\delta = 0,98$ . Rezultă că ordinul reacției inițiale față de iod este egal cu unu. El coincide cu cel găsit pentru CADH [2], dar diferă de ordinul zero față de iod găsit la descompunerea cu  $I_2$  a DO [1].

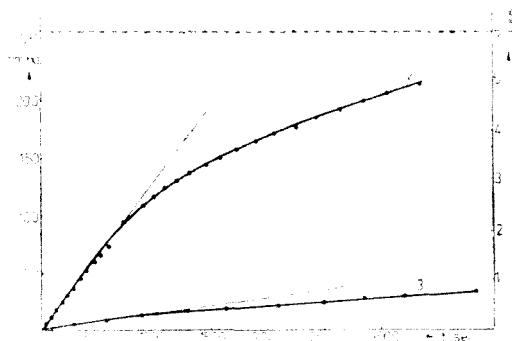


Fig. 2. Influența concentrației iodului asupra curbei de conversie la 30°C și  $c = 1.2 \cdot 10^{-2}$  mol/l

2)  $c: \frac{d}{2} = 1:5$ , 3)  $c: \frac{d}{2} = 1:0.5$ .

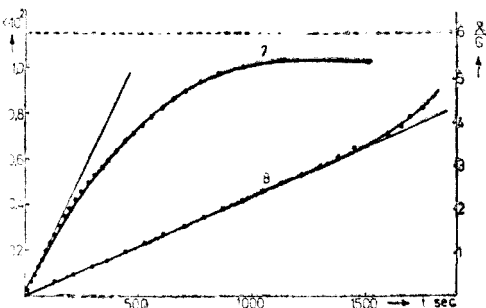


Fig. 3. Curbe de conversie obținute la 45°C pentru concentrații de FADH constante în condiții de echivalență și exces de iod.  $c = 1.15 \cdot 10^{-2}$  mol/l

7)  $c: \frac{d}{2} = 1:5$ , 8)  $c: \frac{d}{2} = 1:1$ .

Pentru determinarea ordinului față de FADH ( $\gamma$ ) am efectuat experiențe la aceeași temperatură ( $k = \text{constant}$ ) cu concentrații de complex diferite, folosindu-ne de relația (4) și de valoarea stabilită  $\delta = 1$ .

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} \left( \frac{d_2}{d_1} \right)^\delta = \left( \frac{c_1}{c_2} \right)^\gamma \quad (4)$$

Fig. 4 redă experiențele care au servit pentru calcularea lui  $\gamma$ . Ele au fost efectuate în condiții de echivalență și exces de complex. Se remarcă că în aceste condiții autoaccelerarea apare la conversii foarte mari și că con-

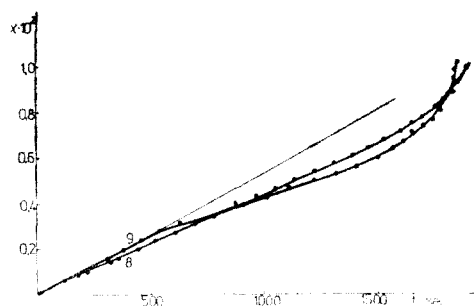


Fig. 4. Curbe de conversie trasate la 45°C în condiții de echivalență și exces de FADH

8)  $c = \frac{d}{2} = 1.15 \cdot 10^{-2}$  mol/l, 9)  $c = 1.72 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $c: \frac{d}{2} = 1:0.5$ .

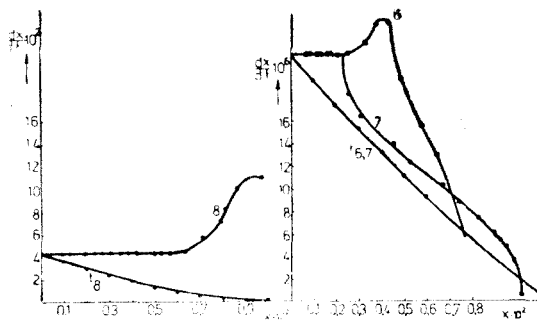


Fig. 5. Compararea curbelor de viteză experimentale cu cele teoretice corespunzătoare ecuației

(6) pentru experiențele 8)  $c = \frac{d}{2} = 1.15 \cdot 10^{-2}$  mol/l,  $k_{exp} = 3.3 \cdot 10^{-2}$  ( $t = 45^\circ\text{C}$ ); 6) și 7) ambele pentru  $c = 1.15 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $c: \frac{d}{2} = 1:5$ ,  $k_{exp} = 3.3 \cdot 10^{-2}$ .

versia nu este limitată de concentrația componentului minoritar. În cazul experienței 9 se ajunge la  $x > 0,86 \cdot 10^{-2}$  mol/l (explicabil de asemenea prin mecanism de lanț). Din datele experimentale ale reacțiilor 8 și 9 (vezi tabelul 1) s-a găsit cu ajutorul ecuației (4) valoarea  $\gamma = 1,01$ . Rezultă că de data aceasta ordinul parțial față de complex este unu ca și la DO dar deosebit de CADH unde era 2, și că legea cinetică a vitezei inițiale este

$$v_0 = kcd = k_{\text{exp}} c \cdot \frac{d}{2} \quad (5)$$

Valorile  $k_{\text{exp}}$  din tabelul 1 s-au calculat din  $v_0$  pe baza ecuației (5). Se vede că valorile determinate pentru o temperatură constantă din experiențe efectuate în condiții de concentrație foarte diferite, coincid foarte bine.

Dacă legea de viteză inițială s-ar păstra valabilă în cursul reacției, ea ar avea forma

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{exp}}(c-x) \left( \frac{d}{2} - x \right) \quad (6)$$

Fig. 5 ilustrează însă că relația (6) își pierde valabilitatea imediat după începutul reacției. Vitezele inițiale staționare sînt superioare celor momentane corespunzătoare ecuației (6). Acest fapt alături de autoaccelerarea nereproductibilă, ca și faptul că iodul nu este component limitativ pentru descompunerea complexului, pledează în favoarea unui mecanism de lanț.

Pentru studiul mărimilor de activare caracteristice etapei inițiale staționare s-a urmărit influența temperaturii asupra curbelor de conversie în condiții de concentrație constante (fig. 6).

Din valorile  $v_0$  respectiv  $k_{\text{exp}}$  obținute s-au calculat mărimile de activare. Ele au fost trecute, alături de legea de viteză stabilită, în tabelul 2 alături de cele referitoare la reacțiile de descompunere cu iod a DO și CADH.

Tabel 2

Mărimile de activare, legea de viteză, constanta de viteză și viteza la 45 °C (calculată pentru echivalență la  $c = \frac{d}{2} \cdot 10^{-2}$  mol/l) alături de valorile pentru reacțiile de descompunere cu iod a DO și CADH

Compus	$\Delta H^*$ kcal/mol	$\frac{\Delta S^*}{\text{cal}}$ grad · mol	$\Delta G_{318}^*$ kcal/mol	legea de viteză	$k_{\text{exp}}^{318}$	$v_0^{318}$ $c = \frac{d}{2} \cdot 10^{-2}$ mol/l
DO	25,9	22,3	18,8	$v = k(c-x)$	0,797	$7,97 \cdot 10^{-3}$
CADH	24,7	16,8	19,4	$v_0 = kc^2d$	1,815	$1,81 \cdot 10^{-6}$
FADH	16,6	-15,2	21,4	$v_0 = kcd$	0,00398	$3,38 \cdot 10^{-6}$

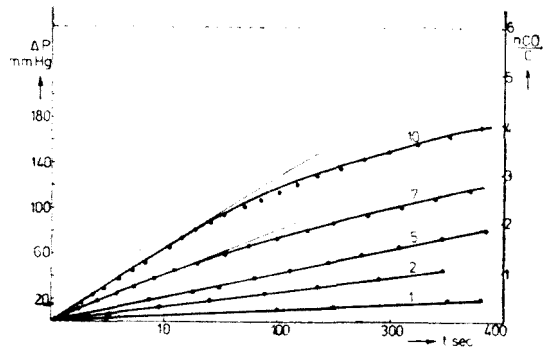


Fig. 6. Influența temperaturii asupra curbelor de conversie  $c = 1,2 \cdot 10^{-2}$  mol/l,  $c : \frac{d}{2} = 1 : 5$  1) 20 °C, 2) 30 °C, 5) 40 °C, 7) 45 °C, 10) 50 °C.

Se observă că în cazul FADH  $\Delta H^*$  este mult mai mic decât la celelalte două, iar  $\Delta S^*$  este negativ. Aceste particularități ar putea avea următoarele explicații. Structura plană a substituentului fenilic ar putea reduce stabilitatea complexului inițial ( $\Delta H^*$  mai redus). Entropia de activare negativă indică un caracter de adiție nu descompunere. Probabil în complexul critic legăturile cu CO sînt mult mai puțin slăbite ca în cazul celorlalți complecși.

Pe baza entalpiilor libere de activare s-ar părea că primele două reacții au viteze apropiate, iar cea de a treia e mai lentă. În urma ordinelor globale diferite (1, 3, 2) însă, prima e foarte rapidă față de următoarele două, de viteze apropiate pentru exemplul ales ( $c = 10^{-2}$  mol/l).

(Intrat în redacție la 21 martie 1978)

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Mureșan, N. Almăși, B. Böhm și V. Băliban, Lucrare prezentată la Congresul Național de Chimie, București, 1978.
2. I. Mureșan și E. Câmpian, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24**(1), 50 (1979).
3. H. Greenfield, H. W. Stenberg, R. A. Friedel, J. N. Wotiz, R. Markby și J. Wender, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 120 (1956).

#### THE KINETICS OF THE OXIDATIVE DECOMPOSITION OF SOME ACETYLENIC DICOBALT HEXACARBONYLS WITH IODINE (II)

##### *Phenylacetylene Dicobalt Hexacarbonyl*

##### (S u m m a r y)

The kinetic investigation of the phenylacetylene dicobalt hexacarbonyl (FADH) iodine reaction was carried out. It has been stated that the reaction, unlike that of dicobalt octacarbonyl (DO) has a chain mechanism and is not fotosensitive in the visible range like the reaction of ciclohexylacetylenyl carbinol dicobalt hexacarbonyl (CADH). The kinetic law for the initial stage was established:  $v_0 = kcd$ , where  $c$  and  $d$  are the initial concentrations of the carbonyl complex and of iodine respectively. This differs essentially not only from the DO reaction obeying the  $v_0 = k(c-x)$  law in the whole conversion range, but also from the CADH reaction for which the equation  $v_0 = kc^2d$  is valid.

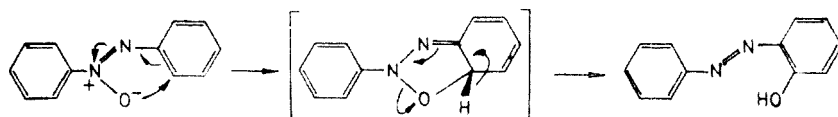
The activation parameters were determined:  $\Delta H^* = 16.6$  kcal/mole;  $\Delta S^* = -15.2$  cal/degree mole;  $\Delta G_{318}^* = 21.4$  Kcal/mole and discussed in comparison with those obtained for the decomposition of DO and CADH with iodine.

ZUR FRAGE DER PHOTOCHEMISCHEN UMLAGERUNG  
AROMATISCHER AZOXYVERBINDUNGEN IN MONOMER LÖSUNGEN

MARIA IONESCU und H. KOLCK\*

Im Rahmen von Copolymerisationsversuchen haben wir auch die Eignung von *m,m'*-Azoxystyrol als Vernetzer von Monovinylverbindungen getestet. Dabei siessen wir auf eine Mitteilung von Breitenbach [1], laut der bei ähnlichen Versuchen Azoxyverbindungen als photochemische Radikalquellen gedient haben sollen; während sichtbares und langwelliges UV-Licht bei Acrylonitril in An- und Abwesenheit von Azobenzol oder *m,m'*-Azostyrol keine Polymerisation auslösen konnte, wurde unter gleichen Umständen in Anwesenheit von Azoxybenzol ( $5 \cdot 10^{-5}$  Mole/Mol), bzw. *m,m'*-Azoxystyrol Polymerisation beobachtet. Breitenbach vermutete dabei einem Zusammenhang mit der bekannten photochemischen Umlagerung aromatischer Azoxyverbindungen in *ortho*-Oxyazoverbindungen.

Inzwischen konnte der für die photochemische Umlagerung aromatischer Azoxykörper, erstmals von Badger und Buttery [2] aufgestellte, ionische Mechanismus mehrfach [3–8] bestätigt werden:



Eines der Hauptargumente zur Stützung des ionischen Mechanismus dürfte wohl die Tatsache sein, dass die Geschwindigkeit der Umlagerung in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln (Hexan [7], Cyclohexan [8]) sehr gering ist und die meisten Studien mit alkoholischen, vor allem methanolischen Lösungen durchgeführt wurden.

Andererseits hat Azoxybenzol als Strahlenschutzmittel von Kautschukmischungen (Butadien-Styrol-Copolymere) [9], sowie bei der Stabilisierung von Monomeren [10] Anwendung gefunden. Eine polymerisationsauslösende Wirkung konnte lediglich dem Radikalanion und dem Dianion des Azoxybenzols zugeschrieben werden [11]: Dinatrium-azoxybenzol vermag Acrylonitril und Methylmethacrylat, die Mononatriumverbindung hingegen nur Acrylonitril, in THF-Lösung, zu polymerisieren; Styrol und Vinylacetat konnten auf diesem Wege nicht zur Polymerisation angeregt werden.

Es bestand nun unsererseits Interesse, die Reproduzierbarkeit der Breitenbach'schen Befunde, unter unseren Versuchsbedingungen, zu prüfen.

\* Forschungszentrum für Kunstdünger Craiova, Laboratorium Victoria, Or. Victoria, str. Aleea Uzinei 4.



**Experimenteller Teil.** Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe von 125 W. Die Proben wurden in verschlossenen Probiergläsern ( $\varnothing = 10$  mm), aus gewöhnlichem Laborglas, 20 cm vor der Lichtquelle, aufgestellt. Da nicht in Quarzgefäßen gearbeitet wurde, war nur das sichtbare und langwellige UV - Licht wirksam.

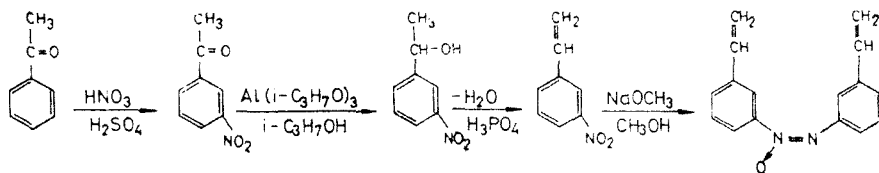
Es wurden die Monomere Acrylonitril, Methylmethacrylat und Styrol, ohne und mit Zusatz ( $1 \dots 10^{-6}$  Mol-%) von Azoxybenzol, bzw. *m,m'*-Azoxystryrol untersucht und die, nach gewissen Belichtungszeiten, eventuell eingetretene Polymerisation durch Viskositätsmessungen (nach Ubbelohde) ermittelt.

Die Absorptionsspektren der Azoxy-, bzw. ortho-Oxyazoverbindungen wurden mit einem SPECORD-UV-VIS-Gerät (Firma Carl Zeiss/Jena), in 1 cm - Küvetten, in Methanol- oder Cyclohexanolösung (Konzentration  $3 \cdot 10^{-5}$  m) aufgenommen. Die photochemische Umlagerung wurde zeitlich durch Extinktionsmessungen bei 380 nm, mit einem VSU-1 - Gerät (Firma Carl Zeiss/Jena), in 0,5 cm - Küvetten, in Methanol- und Cyclohexanolösung (Konzentration  $10^{-4}$  m) verfolgt.

Bei den Monomeren Acrylonitril, Methylmethacrylat und Styrol handelte es sich um technische Handelsprodukte, die vor ihrer Verwendung durch Vakuumdestillation gereinigt wurden. Methanol und Cyclohexan waren von spektroskopischer Reinheit (Uvasol/Merck).

Azoxybenzol wurde nach dem üblichen Verfahren [12b] durch Reduktion von Nitrobenzol (p.a., Reactivul Bucureşti) mit Natrium methylat, in methanolischer Lösung, hergestellt; Ausbeute nach Umkristallisieren 85%; hellgelbe Nadeln; Schmp. 37°.

Die Synthese von *m,m'*-Azoxystryrol verlief nach folgendem Schema:



Ausgangssubstanz *Acetophenon* (Austral-Präparate, Loba-Chemie Wien) wurde in Schwefelsäure aufgelöst und bei  $-12$  bis  $-15^\circ$  mit Mischsäure nitrirt [13]: *m*-Nitroacetophenon; 70%; schwach orange-gelbe Nadeln; Schmp.  $76^\circ$  (Lit.<sup>13</sup>  $80^\circ$ ); gaschromatographisch (2m-Säule, 04 mm, mit 6% Silikonöl 702 beladenem Chromosorb G-AW, 60-80 mesh,  $180^\circ\text{C}$ , 87,5 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ , benzolische Lösung) konnten als Verunreinigungen bis zu 0,2% nicht umgesetztes Acetophenon und bis zu 1% *o*-Nitroacetophenon bestimmt werden.

Nächstes Zwischenprodukt durch Meerwein-Ponndorf-Reduktion mit Aluminiumisopropylat<sup>14a</sup>:  $\alpha$ -Methyl-*m*-nitrobenzylalkohol; 75%; bräunlich-gelbe grieslige Substanz; Schmp.  $60^\circ$  (Lit. [14]:  $62^\circ$ ).

Nach Dehydratisierung mit heisser Phosphorsäure und anschließender Wasserdampfdestillation, Extraktion mit Benzol und Vakuumdestillation [15]: *m*-Nitrostyrol; 40%; gelbe Flüssigkeit;  $n_D^{25} = 1,5805$  (Lit. [15]: 1,5806).

Bei der Reduktion der Nitrogruppe mit alkalischer Stannitlösung, nach der von Komppu gegebenen Vorschrift [16], erhielten wir genau wie Wiley und Smyth [18] teerartige polymere Produkte und griffen daher zur Reduktion mit Na-Methylat nach dem für Azoxybenzol gültigen Verfahren [12b]: *m,m'*-Azoxystryrol, 85% nach Reinigung (Dispersion der heissen, methanolischen Lösung in kaltem Wasser); dunkelgelb; Schmp.  $37^\circ$  (Lit. [17]:  $38-39^\circ$ , Lit. [18]:  $39,5-41^\circ$ ).

**Ergebnisse und Diskussionen.** Acrylonitril polymerisiert unter dem Einfluss radikalbildender Polymerisationskatalysatoren ausserordentlich leicht. Das sich dabei bildende Polymerisat ist sowohl im Monomeren, als auch in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, so dass die Prüfung von Radikalen als Polymerisationserreger an der Menge des ausgeschiedenen Polymerisats leicht verfolgt werden kann und die Acrylonitrilpolymerisation sich somit für Studien der Polymerisationsaktivierung besonders eignet [19b]. Ferner ist bekannt [19b], dass beim reinen Monomeren gelegentlich spontane Polymerisation auftritt,

vor allem unter Lichteinfluss; Spuren von Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff) wirken dabei inhibierend.

Angesichts dieses Verhaltens war es nicht verwunderlich, dass bei unseren Ansätzen mit reinem Acrylonitril, nach verhältnismässig kurzer Belichtungszeit, Trübung eintrat und dass nach 24 Stunden Belichtung der Inhalt des Probiergläschens zu über 90% aus festem, amorfem Polyacrylonitril bestand, obwohl nicht unter völligem Luftabschluss gearbeitet wurde. Die Ansätze mit Azoxybenzol und Azoxystyrol zeigten auch nach 24 Stunden Belichtung keine Trübung, ebenso ein Ansatz mit nichtdestilliertem Acrylonitril.

Diese zu den Breitenbach'schen Befunden [1] in Widerspruch stehenden Versuchsergebnisse veranlassten uns, auch weitere Monomere zu testen.

Methylmethacrylat lässt sich in Substanz, in Gegenwart von Sensibilisatoren, bei Bestrahlen mit Leuchtröhren, vollständig aushärten [19c]. Auch bei Styrol konnte im Beisein gewisser Farbstoffe, unter Lichteinfluss, radikalische Polymerisation beobachtet werden, allerdings waren die Quantenausbeuten sehr gering [19a].

Unsere Versuchsergebnisse mit Methylmethacrylat und Styrol sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst. Zwecks einer leichteren Übersicht

Tabelle 1

**Photochemische Polymerisation von Methylmethacrylat in An- und Abwesenheit von Azoxybenzol (AB), bzw. Azoxystyrol (ASt)**

Konzentration, Mol-%		1		10 <sup>-1</sup>		10 <sup>-2</sup>		10 <sup>-3</sup>		10 <sup>-4</sup>		0
		AB	ASt	AB	ASt	AB	ASt	AB	ASt	AB	ASt	—
Viskosität, in cSt	Vor Belichten	0,64	0,65	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
	Nach 4 St. Belichtung	0,64	0,64	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	3,02	2,66	11,1
	Nach 24 St. Belichtung	0,64	0,64	0,61	0,61	0,61	0,61	2,37	1,98	>1000		∞

wurden die gemessenen Viskositäten auf zwei Dezimalstellen aufgerundet. Genau wie bei Acrylonitril war der Ansatz mit reinem Methylmethacrylat nach 24 Stunden Belichtung fast vollständig ausgehärtet, während die Ansätze mit Azoxybenzol und Azoxystyrol, im Konzentrationsbereich 1 ... 10<sup>-2</sup> Mol-%, nach der selben Belichtungsdauer, keine Viskositätsänderung aufwiesen. Mit fortschreitender Verdünnung nahm auch der störende Einfluss der Azoxyverbindungen ab. An der Farbänderung der Ansätze (von farblos zu blassgelb bei kleineren Konzentrationen, bzw. von blassgelb zu orangegelb, bei grösseren Konzentrationen) konnten wir uns davon überzeugen, dass die photochemische Umlagerung in den ersten Stunden nach Einschalten der Lampe stattgefunden hatte. Extinktionsmessungen methanolischer Azoxybenzol- und Azoxystyrolösungen, bei 380 nm, bestätigten uns, dass nach 5 bzw. 3 Stunden Belichtungszeit, unter unseren Versuchsbedingungen, die Umlagerung tatsächlich abge-

schlossen war (Tabelle 3a). Allerdings dauerte der Vorgang in einem völlig unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan) wesentlich länger (Tabelle 3b).

Die Ergebnisse der Styrolansätze (Tabelle 2) bestätigten die inhibierende Wirkung der Azoxyverbindungen, sowie die geringe Quantenausbeute bei der radikalischen Polymerisation dieses Monomeren unter Lichteinfluss (Ansatz mit reinem Styrol).

Fig. 1 und 2 zeigen die Absorptionsspektren der methanolischen Azoxybenzol-, bzw. Azoxystyrollösungen, vor und nach einer Belichtung von 6 Stunden. Das Auftreten einer neuen Bande an der Grenze des sichtbaren Bereichs kann einem  $n \rightarrow \pi^*$  - Übergang der entstandenen Azobindung zugeschrieben werden [20]. Charakteristisch für diese Art Übergänge ist bekanntlich die, beim Wechsel von einem polaren zu einem unpolaren Lösungsmittel, auftretende Rotverschiebung. In unserm Fall waren die Absorptionsmaxima der  $n \rightarrow \pi^*$  - Übergänge in Cyclohexanlösung, im Verhältnis zu den methanolischen Lösungen, um etwa 10 nm gegen längere Wellenlängen verschoben.

Von der polymerisationsverzögernden Wirkung der Azoxyverbindungen konnten wir uns auch bei, in Gegenwart von Benzoylperoxyd ausgeführten, Copolymerisationsversuchen überzeugen. Wurde bei der Vernetzung von Styrol an Stelle von Divinylbenzol (technisches Produkt mit 63% m- und p-Derivat), im selben Molverhältnis m,m'-Azoxystyrol eingesetzt, musste bei gleicher Tem-

Tabelle 2

Photochemische Polymerisation von Styrol in An- und Abwesenheit von Azoxybenzol (AB), bzw. Azoxystyrol (ASt)

Konzentration, Mol-%		1		10 <sup>-1</sup>		10 <sup>-3</sup>		10 <sup>-4</sup>		10 <sup>-5</sup>		0
		AB	ASt	AB	ASt	AB	ASt	AB	ASt	AB	ASt	--
Viskosität, 20°, in cSt	Vor Belichten	0,85	0,88	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
	Nach 24 St. Belichtung	0,85	0,87	0,84	0,84	0,84	0,84	2,61	2,38	2,84	2,56	2,94

Tabelle 3

Photochemische Umlagerung von Azoxybenzol (AB) Azoxystyrol (ASt), in methanolischer (a) und Cyclohexan-Lösung (b)

a)	Belichtungszeit, in Stunden	Extinktionswerte bei 380 nm		b)	Belichtungszeit, in Stunden	Extinktionswerte bei 380 nm	
		AB	ASt			AB	ASt
	0	0,041	0,113		0	0,052	0,116
	1	0,360	0,328		8	0,094	0,129
	2	0,432	0,354		16	0,130	0,141
	3	0,458	0,359		24	0,148	0,143
	4	0,466	0,358		32	0,150	0,143
	5	0,474	0,360				
	6	0,475	0,360				

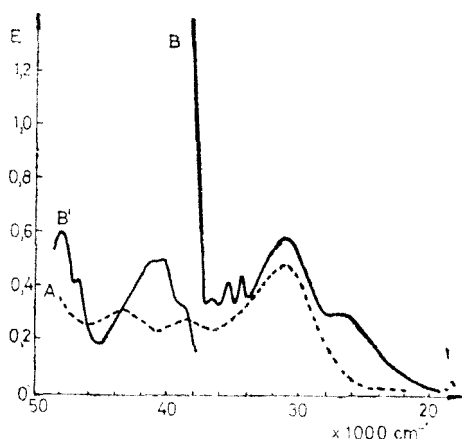


Fig. 1. Absorptionsspektrum vor (A) und nach (B) Belichten einer  $3 \cdot 10^{-5}$  molaren methanolischen Azoxybenzollösung (B' = Lösung B 1:10 verdünnt).

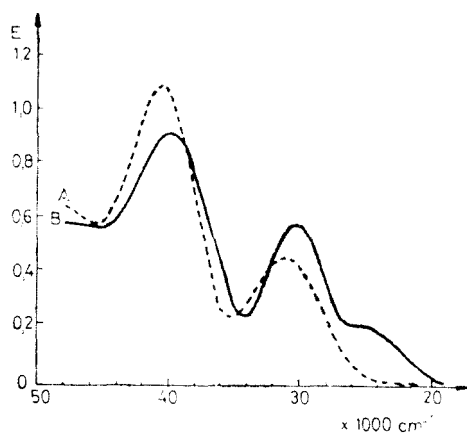


Fig. 2. Absorptionsspektrum vor (A) und nach (B) Belichten einer  $3 \cdot 10^{-5}$  molaren methanolischen Azoxystyrollösung.

peratur und Polymerisationsdauer die Initiatormenge (Benzoylperoxyd) verdoppelt werden. Die polymerisationsverzögernde Wirkung einiger Azoxy- und Azoverbindungen ist auch von Breitenbach [17] beobachtet worden.

Zusammenfassend, lassen unsere Versuchsergebnisse den Schluss zu, dass die Photochemische Umlagerung aromatischer Azoxyverbindungen nicht als Radikalquelle bei Polymerisationen in Substanz genutzt werden kann und dass die aromatischen Azoxykörper, im Gegenteil, auf die radikalische Polymerisation, alleseins, ob sie unter Lichteinfluss oder bei erhöhter Temperatur, im Beisein von Initiatoren, ausgelöst wird, eine verzögernde Wirkung ausüben.

(Eingegangen am 19 April 1978)

#### LITERATUR

1. J. W. Breitenbach und H. Frittm, *J. Polymer Sci.*, **24**, 106, 300 (1957).
2. G. M. Badger und R. G. Buttery, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2243.
3. M. M. Shemyakin und Mitarbeiter, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **135**, 346 (1960).
4. M. M. Shemyakin und Mitarbeiter, *Chem. and Ind.*, **1961**, 1223.
5. M. M. Shemyakin und Mitarbeiter, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk*, **1963**, 1339.
6. G. E. Lewis und J. A. Reiss, *Austral. J. Chem.*, **19**, 1887 (1966).
7. R. Tanikaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2151 (1968).
8. H. Manser, G. Gauglitz und F. Stier, *Liebigs Ann. Chem.*, **739**, 84 (1970).
9. H. R. Anderson jun., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 316 (1960); *Chem. Zentr.*, **1962**, 15624.
10. Phillips Petroleum Co., U.S.A. Pat., 2860140 (15.06.1953/11.11. 1958); *Chem. Zentr.*, **1960**, 9036.
11. D. Braun und W. Neumann, *Makromol. Chem.*, **92**, 180 (1966); *Chem. Zentr.*, **1967**, 42-1069.
12. Weygand-Hilgetag, *Organisch-Chemische Experimentierkunst*, 4. Aufl., Joh. Ambrosius Barth, Leipzig, 1970, a) S. 47; b) S. 612

13. A. Butenandt, G. Hallmann und R. Beckmann, Chem. Ber. **90**, 1120 (1957).
14. C. L. Arcus und R. E. Schaffer, J. Chem. Soc., **1958**, 2428.
15. R. H. Still, A. L. Mansell und P. B. Jones, Chem. and Ind., **1967**, 279.
16. G. Komppa, *Über kernsubstituierte Styrole*, Dissertation Helsingfors (1893); übernommen aus lit. 17.
17. J. W. Breitenbach und H. Frittm, Monatsh., **87**, 788 (1956).
18. R. H. Wiley und N. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2295 (1948).
19. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Band XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, a) S. 256; b) S. 973; c) S. 1033.
20. H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1966, S. 284.

ASUPRA TRANSPOZIȚIEI FOTOCHEMICE A AZOXIDERIVAȚILOR AROMATICI ÎN  
SOLUȚIE DE MONOMERI

(R e z u m a t)

S-a urmărit transpoziția fotochimică a azoxibenzenui și m.m'-azoxistirenuului în soluție de acrilonitril, metilmetacrilat și stiren, în domeniul vizibil și UV. Rezultă, contrar celor afirmate anterior (1), că azoxiderivații aromatici nu se pot folosi ca surse de radicali la polimerizări, ci dimpotrivă ei exercită o acțiune de inhibare asupra polimerizărilor radicalice.

## KINETICS OF THE REACTION BETWEEN 2,4-DINITROHALOGENO-BENZENE AND PYRIDINE

MARIA VAGAONESCU, I. BALDEA, MARIANA POPOVICI and SAVETA BACIU

**Introduction.** The aromatic halogen considered as inert for a long period of time is able of substitution by nucleophilic agents when it is activated by different electron-attracting groups [1–5]. The halogen reactivity depends upon its nature and the nature of these groups as well. It has been proved that the activated aromatic halogen reactivity decreases in order  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , a reverse order as compared to the aliphatic halogens [6, 7]. This order may be sometimes changed [8–11], depending on the nature of nucleophile involved in the substitution. The mobility of the halogens in the reaction of aryl halides with organic bases yielding quaternary salts have been studied previously [12–15].

The purpose of the present paper is to determine the reactivity order of the activated halogens in the reaction of 2,4-dinitrohalogenbenzene (DNHB, chloro-, bromo-, and iododerivatives) with pyridine (Py) by kinetical measurements of these processes.

**Results and Discussions.** The measurements were carried out using Py as solvent or in a large Py excess when water-ethanol was the solvent, ensuring first-order conditions.

Titration data for a typical run, performed in Py are given in table I. Such data were obtained for chloro-, bromo- and iododerivatives. A first order plot showed a good linearity up to more than 85% of reaction, suggesting a first-order dependence on DNHB derivatives. First-order rate constants, as obtained from the slope of these graphs for the three derivatives and different temperatures, are listed in table II. Rate constants obtained titrimetrically were reproducible to within  $\pm 8\%$  and the accuracy was  $\pm 5\%$ , values not very satisfactory for this range of rate.

Table I

The progress of the reaction of 2,4-dinitrochlorobenzene with Py at 50°C in Py as solvent

Time min.	ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,0208 N	X = $[\text{Cl}^-]$ mol/l	$a - x$ mol/l
0	0	0	0,257
5	0,61	0,058	0,198
15	1,15	0,110	0,147
25	1,78	0,171	0,086
35	2,06	0,198	0,060
50	2,42	0,232	0,025
$\infty$	2,58	0,257	0,000

Table 2

First order rate constants of the reaction of DNHB with Py in Py as solvent. Units  $\text{min}^{-1}$ 

Halogene	Temp. °C		
	30	50	70
Cl	$(1,78 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	$(4,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(9,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$
	$(1,90 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$(4,82 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	$(8,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
	$(1,86 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(4,62 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	
Br	$(0,69 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(1,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
	$(0,67 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(1,34 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
	$(0,66 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$		
I	$(0,64 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	$(3,03 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$(5,07 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
	$(0,64 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(2,70 \pm 0,40) \cdot 10^{-2}$	$(4,80 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$

The same first-order dependence on halogen compounds has been found potentiometrically, when water-ethanol mixture was used as solvent. The accuracy and reproductibility was much better, ranging within  $\pm 3\%$ .

The dependence of rate on Py concentration was determined either in ethanol as solvent by the titration method, or in water — ethanol mixture by potentiometric means. Varying the initial excess of Py different pseudo-first-order rate constants were determined. Plotting these observed rate constants as a function of Py concentration, a straight line passing through the origin has been obtained, as it is shown in figure 1 for bromo derivative. It means that the reaction is first-order with respect to Py. A  $\log k_{\text{obs.}} \text{ vs. } \log (\text{Py})$  plot gave a line with a slope of  $1,00 \pm 0,05$ . Therefore the formation of quaternary salts from Py and DNHB compounds obeys a second-order rate law, as expected [16]:

$$-\frac{d[\text{DNHB}]}{dt} = k[\text{DNHB}][\text{Py}] \quad (1)$$

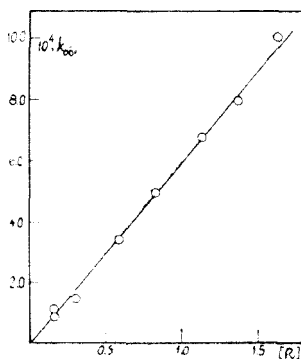
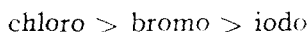


Fig. 1. Dependence of first-order rate constants on pyridine concentration in the reaction between 2,4-dinitro-bromobenzene and pyridine at  $30^\circ\text{C}$  in water-ethanol mixture.

Table III contains second-order rate constants, obtained either from the slopes of the graphs similar to figure 1, or simply by dividing first-order rate constants by the known Py initial concentration. Data were obtained in water-ethanol mixture. Each experiment was repeated two or three times.

The results presented in table II and III point out a decrease of velocity constants in the series



in the investigated range of concentration and temperature. The aryl halide reactivity shows an inversion as compared to the alkyl halide. In fact the reactivity seems to reflect the order of elec-

Table 3

Pseudomonomolecular and bimolecular rate constants of quaternary salt formation in water-ethanol solutions

Temp. °C	Cl		Br		I	
	$10^4 k_{obs}$ min <sup>-1</sup>	$10^4 k$ l. mole <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup>	$10^4 k_{obs}$ min <sup>-1</sup>	$10^4 k$ l. mole <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup>	$10^4 k_{obs}$ min <sup>-1</sup>	$10 k$ l. mole <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup>
30	10,1	8,9	6,8	5,9	—	—
40	11,5	10,2	8,5	7,6	—	—
50	20,2	17,9	15,7	12,0	3,9	3,5
60	39,4	34,9	31,3	27,8	6,9	6,1

tronegativity; consequently, 2,4-dinitrochlorobenzene is substantially more reactive than the corresponding iodo compound.

On the other hand, an inspection of these tables reveals that reaction is about one order of magnitude slower in water-ethanol than in Py. It reflects a great difference in the solvation effects accompanying the formation of transition state in the two cases, and it is in agreement with the facts that reactions forming ions from neutral molecules proceed slower in solvents having higher dielectric constants [17].

More information come from the activation parameters. They have been calculated for the temperature range investigated, and are collected in table IV.

Table 4

Activation parameters for reactions of 2,4-DNHB with Py

Halogene	$E_a$ Kcal · mole <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ Kcal · mole <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ cal · deg <sup>-1</sup> · mole <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ for 50°C Kcal · mole <sup>-1</sup>
Py as solvent*				
Cl	8,3 ± 0,3	7,7 ± 0,3	-41 ± 7	20,9 ± 2,6
Br	12,4 ± 1,8	11,4 ± 2,0	-31 ± 11	21,3 ± 5,6
I	10,8 ± 1,0	9,8 ± 1,1	-41 ± 11	23,0 ± 4,8
Water-ethanol mixture as solvent**				
Cl	12,8 ± 0,3	12,1 ± 0,3	-33,7 ± 2,0	23,0 ± 1,8
Br	13,5 ± 1,2	12,9 ± 1,2	-32,0 ± 3,0	23,5 ± 2,8
I	12,2 ± 0,7	11,5 ± 0,7	-38,9 ± 2,1	24,5 ± 2,2

\* Values were calculated from first-order rate constants.

\*\* Values are the mean from data in the range 40 to 60°C.

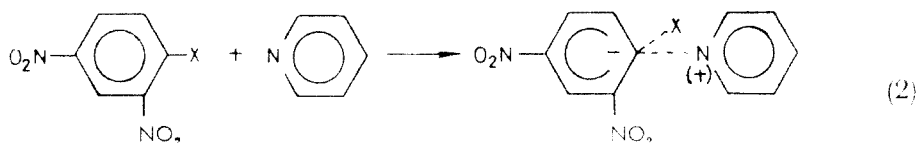
It should be mentioned that Arrhenius plots showed a quite good linearity for reactions performed in Py confirming that activation energy and enthalpy are constant over the temperature range studied. The same plots were not linear for reactions performed in water-ethanol mixture. In this case, energy



and enthalpy of activation showed greater values as the temperature was risen. On the contrary, the entropy of activation showed larger negative values at lower temperature. If free energy of activation was derived, values were constant over the whole temperature range studied.

The activation parameters are comparable with those obtained for other reactions involving amines and alkyl- or aryl-halides [18]. The values of  $\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$  for reactions followed in Py should be modified by the terms  $R \ln \text{Py}$  and  $RT \ln \text{Py}$  respectively (values of about 5.0 u.e and 1.6 Kcal · mole<sup>-1</sup>) in order to be compared to those calculated from bimolecular rate constants. The activation energies are slightly higher in more polar water-ethanol mixture, while entropies of activation present larger negative values in less polar Py as solvent.

The second order kinetics and relative large negative entropy of activation are consistent with an associative  $S_N2$  mechanism involving the addition of Py to the aromatic system, forming a sigma complex



The activated complex may be considered as a ion pair or at least an exceedingly polar complex approaching a ion pair.

It seems reasonable to relate the entropy decrease in going from reactants to activated complex to „freezing” of solvent molecule around the incipient ions. Each end of the polar complex has accumulated a layer of solvent molecules, whose presence is necessary to allow the process of separating the ions completely to continue.

Free energy of activation increases in going from chloro to iodo-derivative, confirming the inversion of the reactivity as compared to the alkyl halides.

**Experimental Section.** *Chemicals* DNIB compounds have been prepared by direct nitration of the corresponding halogenobenzenes.

**2,4-dinitrochlorobenzene** was obtained by adding 112 g chlorobenzene, in small portions, to a mixture of 190 g nitric acid ( $\rho = 1.51$ ) and 400 g sulphuric acid oleum 7%, within one hour, at 50–55 °C. The reaction mixture was further heated for two hours on the water-bath and washed out with water in a separatory funnel until neutral reaction. The oil liquid was poured into 1 000 ml ice-cooled water and the product was separated.

**2,4-dinitrobromobenzene** was obtained on heating for 30 minutes 19.4 g bromobenzene with 15 ml nitric acid ( $\rho = 1.51$ ) and 15 ml sulphuric acid fuming, on the water-bath. The reaction product had been poured into ice-cooled water and the 2,4-dinitrobromobenzene separated.

**2,4-dinitroiodobenzene** was obtained by dropping a mixture of 12 ml nitric acid ( $\rho = 1.51$ ) and 5 ml sulphuric acid ( $\rho = 1.81$ ) to 20 g iodobenzene, at room temperature. The reaction mixture had been shaken for two hours and warmed on the water-bath for 2.5 hours. The product had been poured into ice-cooled water when 2,4-dinitroiodobenzene was separated.

The yielded products have been purified by recrystallisation from ethanol. Table V contains their analytical data and the melting points.

Analytical grade Py was used after refluxing over potassium hydroxide pellets and its distillation.

Analytical data of 2,4 DNHB

$\text{O}_2\text{N}-\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{hal} \\ \text{NO}_2$	M molec. weight	m.p. °C	C%		H%		N%	
			calc.	found	calc.	found	calc.	found
hal = Cl	202,55	53	35,55	35,78	1,48	1,75	13,82	13,63
hal = Br	247,01	74	29,15	29,35	1,21	1,39	11,33	11,56
hal = J	294	88	24,48	24,83	1,02	1,25	9,52	9,36

The 0.02 N solution of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  used in the titration, was prepared from  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HNO}_3$  and standardized with dry p.a. NaCl in the presence of diphenylcarbazone.

*Kinetical measurements.* Two series of kinetical runs have been done, one using Py as reagent and solvent as well, and the other using water-ethanol mixture (50% of volume) as solvent. The progress of the reaction has been followed either by mercurimetric titration of formed halide, or by the potentiometric method using a concentration cell of the type  $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{X}^-/\text{X}^-/\text{X}^-/\text{AgX}/\text{Ag}$ .

When the reaction was performed in Py as solvent, 6 ml of Py were pipetted into a 25 ml Jena glass vessel, provided with a stopper. The reaction vessel was immersed in a temperature bath for temperature control. After the required temperature was reached, a known quantity of DNHB compound was introduced and the mixture was shaken until complete dissolution. The dissolution took place within a short time as compared to the half-life period. Aliquots of 0.2 ml were withdrawn from time to time, drained into ice-cooled water in order to stop the reaction, and mercurimetric titrations were done immediately.

When a reaction was performed in water-ethanol mixture as solvent, the formation of quaternary salt was followed potentiometrically. 20 ml of halogenderivative solution of known concentration were pipetted in a double wall glass vessel. Reaction vessel was connected to a thermostat and provided with a magnetic stirrer. The reaction was started by introducing a known volume of Py. The progress of the reaction was determined by measuring emf of the concentration cell  $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{X}^-/\text{X}^-/\text{X}^-/\text{AgX}/\text{Ag}$ . The half cell A contained increasing amounts of halide, as formed in the reaction, and the half cell B, a constant concentration of  $10^{-3}\text{M}$  potassium halide. The junction was realized by a saturated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in agar-agar bridge. The halide concentration was calculated from the known relation:

$$emf = \alpha \log \frac{[\text{X}^-]_{\text{A}}}{[\text{X}^-]_{\text{B}}} \quad (3)$$

The value of  $\alpha$  was determined prior each set of runs comparing emf of concentration cell having pair of halide solutions  $10^{-2} - 10^{-3}\text{M}$  and  $10^{-3} - 10^{-4}\text{M}$  respectively. It was around 52 mV for all pairs of silver chloride, bromide and iodide electrodes. The electrodes were prepared from silvered platinum plates forming a thin layer of silver halide in an electrolysis cell, using them as anodes.

(Received May 31, 1973)

#### REFERENCES

1. F. Pisani, Liebigs Ann. Chem. **92**, 326 (1854).
2. W. Borsche, Ber. dtsh. Chem. Ges. **56**, 2353 (1923).
3. A. N. Engelhardt and P. A. Latschinoff, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, **1870**, 513.
4. A. F. Hollemann and W. J. de Mooy, Rec. Trav. Chim., **35**, 5 (1915).
5. J. J. Blankema and P. G. Fohr, Rec. Trav. Chim., **65**, 711 (1946).

6. R. Löwenhertz, *J. Phys. Chem.*, **29**, 401 (1899).
7. J. F. Bunnett and R. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 273 (1951).
8. H. Franzen and E. Bockhaker, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **53**, 1174 (1920).
9. A. Rheinlander, *J. Chem. Soc.*, **123**, 3099 (1923).
10. G. S. Hammond and L. R. Parks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 340 (1955).
11. N. B. Chapman, R. E. Parker and P. W. Soans, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2109.
12. M. Ionescu and M. Vagaonescu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15**(2), 135 (1960).
13. M. Ionescu and M. Vagaonescu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj.*, **15**, (2) 349 (1960).
14. M. Vagaonescu, G. Niac and M. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 6 (1965).
15. M. Vagaonescu and M. Ionescu, *Stud. Univ. „Babeş-Bolyai” Chem.*, **16**(1), 13 (1971).
16. a) W. G. Gardiner Jr., *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*, W. A. Benjamin Inc. Menlo Park, California, 1972, p. 157; b) A. A. Forst and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2<sup>nd</sup>, Edition, J. Wiley, New York, 1961, p. 36; c) J. W. Baker, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 643 (1941); d) K. J. Laidler, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1786.
17. N. Emanuel and D. Knorre, *Cinetique Chimique* Ed. Mir, Moscou, 1975, p. 133.
18. a) H. E. Cox, *J. Chem. Soc.*, **119**, 142 (1921); b) Reference 16. a; c) Reference 16. b p. 138.

## CINETICA REACȚIEI 2,4-DINITROHALOGENBENZENULUI CU PIRIDINA

(R e z u m a t)

S-au efectuat studii cinetice asupra reacției dintre 2,4-dinitroclor-, brom- și iod-benzen cu piridina în piridină și amestec etanol-apă ca solvenți, prin metode titrimetrice și potențiometrice. S-au determinat constantele de viteză pseudomonomoleculare și bimoleculare la diferite temperaturi și s-au calculat parametrii de activare. S-a propus un mecanism asociativ  $S_N2$  și s-a constatat ordinea de reactivitate  $\text{clor} > \text{brom} > \text{iod}$  pentru acești compuși aromatici nitroactivați.

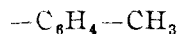
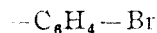
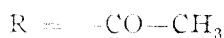
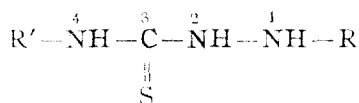
## STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE A Pd(II) CU UNII DERIVAȚI DE 1-ACIL-4-ARILTIOSEMICARBAZIDĂ

GH. MARCU, EUGENIA FLOREAN și MINERVA TOMUȘ

Combinatiile Pd(II) cu tiosemicarbazida și derivații săi constituie obiectul unor studii [1-6] care urmăresc determinarea structurii și proprietăților acestor complecși.

În prezenta lucrare s-au luat în studiu complecșii pe care-i formează Pd(II) cu 9 liganzi, derivați de 1-acil-4-ariltiosemicarbazidă, urmărindu-se prin metode chimice și fizico-chimice modificările proprietăților complecșilor în funcție de natura grupărilor analitice active din molecula ligandului, precum și determinarea structurii probabile a compuşilor formați.

Derivații 1-acil-4-ariltiosemicarbazidă (1R-4R'-TSC), studiați ca liganzi, sînt următorii:



1-acetil-4-feniltiosemicarbazida (AFTSC), 1-acetil-4-p-bromfeniltiosemicarbazida (ABrFTSC), 1-acetil-4-p-toliltiosemicarbazida (AToTSC), 1-cianacetil-4-feniltiosemicarbazida (CAFTSC), 1-cianacetil-4-p-bromfeniltiosemicarbazida (CABrFTSC), 1-cianacetil-4-p-toliltiosemicarbazida (CAToTSC), 1-hipuril-4-feniltiosemicarbazida (HFTSC), 1-hipuril-4-p-bromfeniltiosemicarbazida (HBrFTSC) și 1-hipuril-4-p-toliltiosemicarbazida (HToTSC). Paladiul formează cu derivații 1-R-4R'-TSC, în mediu acid, combinații colorate care au fost studiate atît în soluție cît și în stare solidă, în vederea determinării structurii, compoziției și proprietăților lor.

**Partea experimentală.** *Sinteză, analiză, proprietăți.* Compușii Pd(II) cu 1R-4R'-TSC se sintetizează din soluție apoasă de PdCl<sub>2</sub> (c = 10<sup>-3</sup>M) și soluții etanolice ale liganzilor, adăugate în cantități stoechiometrice la pH = 1-3 în prezență de HCl dil. Se formează precipitate colorate, care după depunere se filtrează prin pilni filtrante G<sub>4</sub>, se spală cu apă, alcool și eter și se usucă la vid. Compoziția chimică a complecșilor izolați, s-a determinat în urma analizei chimice (tabel 1).

Toți complecșii Pd(II) cu 1R-4R'-TSC sînt greu solubili în apă, solubili în solvenți organici uzuali, acizi și baze. După uscarea precipitatelor, dizolvarea se face mult mai greu.

*Studiul spectrelor în infraroșu* s-a efectuat în mod comparativ pentru complecși și liganzi, cu un spectrofotometru I.R. Shimadzu-27 G, prin metoda pastilării cu KBr, în domeniul spectral 600 - 3600 cm<sup>-1</sup>, iar rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 1

Rezultatele analizei chimice a complexelor Pd(II)–1R–4R'–TSC

Nr. crt.	Ligand	Masa moleculară.	Culoarea complexului.	Pd%		S%		N%	
				teoretic	experimental.	teoretic	experimental	teoretic	experimental
1	AFTSC	502,76	portocaliu	21,16	21,10	12,75	12,73	8,36	8,33
2	ABrFTSC	660,57	galben	16,10	15,99	9,71	9,69	—	—
3	AToTSC	550,79	portocaliu	19,32	19,22	11,64	11,66	—	—
4	CAFTSC	572,95	galben portoc.	18,57	18,45	11,19	11,15	9,78	9,79
5	CABrFTSC	730,75	galben	14,56	14,51	8,77	8,76	—	—
6	CAToTSC	601,00	galben	17,20	17,18	10,67	10,66	—	—
7	HFTSC	761,17	brun roșcat	13,98	14,00	8,43	8,40	7,36	7,28
8	HBrFTSC	918,98	galben	11,58	11,49	6,98	6,99	—	—
9	HToTSC	787,21	galben brun	13,52	13,51	8,14	8,10	—	—

Studiul spectrelor de reflexie, s-a efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru VSU 2R în domeniul 400–1100 nm, utilizând ca etalon MgO. Rezultatele experimentale sînt redată în fig. 1.

Măsurătorile magnetice, efectuate prin metoda Faraday la 297°K, arată că toți compușii sînt diamagnetici.

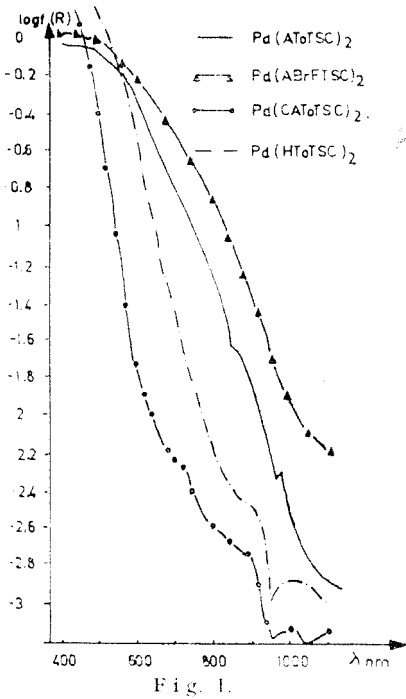
Studiul reacțiilor de schimb izotopic s-a realizat utilizînd tehnica electroforezei pe hîrtie [7,9]. S-a lucrat cu o instalație de tip Condens. Gordon și Martin [7] folosind benzi de hîrtie Whatmann nr. 4 de dimensiuni 38×2 cm. Soluția de cercetat s-a depus cu ajutorul unei micropipete la centrul hîrtiei, paralel cu două repere de glucoză. Experiențele au fost efectuate la o diferență de potențial de ~1000 V și 10 mA, timp de 30 minute. Localizarea paladiului-106 s-a făcut radiochimic, prin măsurarea repartiției activității ( $\Delta$ ) de-alungul benzii cu ajutorul unui contor Geiger-Müller conectat la o instalație de numărare tip „Tesla”.

În felul acesta s-a urmărit mobilitatea în cîmp electric a complexelor de Pd(1R–4R'–TSC)<sub>2</sub> sintetizați cu atomul central marcat cu <sup>106</sup>Pd și s-a constatat că în toate cazurile complexii se situează pe punctul de neutralitate electrică.

Separat s-a urmărit comportarea ionului [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> rezultat prin dizolvarea paladiului radioactiv în apă regală. În aceleași condiții experimentale [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> se deplasează cu 2,5 cm spre anod. Această diferență de comportare a permis urmărirea schimbului izotopic în mediu omogen. În acest scop s-a preparat un amestec format din soluția complexului Pd(CAFTSC)<sub>2</sub> și o soluție de H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] marcată cu <sup>106</sup>Pd, ambele de concentrații 10<sup>-2</sup>M. Soluțiile au fost lăsate în contact timp de 21 zile, iar la diferite intervale de timp valoarea schimbului s-a urmărit prin separare

Principalele benzi de absorbție în I.R. ale liganzilor și ale combinațiilor complexe Pd(1R-4R'-TSC)<sub>2</sub>

Nr. crt.	Ligand	N-C=S								N-C=O						ν-NH <sub>s</sub> ν-NH <sub>a</sub> NH...O=C 3500-3050 cm <sup>-1</sup>		ν-(C=S) ν-(C=N) 1470-1320 cm <sup>-1</sup>	
		I		II		III		IV		I		II		III		L	C	L	C
		1550-1490 cm <sup>-1</sup>		1300 cm <sup>-1</sup>		1120-950 cm <sup>-1</sup>		850-620 cm <sup>-1</sup>		1700-1470 cm <sup>-1</sup>		1580-1475 cm <sup>-1</sup>		1300-1290 cm <sup>-1</sup>					
		L	C	L	C	L	C	L	C	L	C	L	C	C	L				
1	AFTSC	1495 1510	1495 1515	1320	1340	980 1110	1020 1120	694 740	690 740	1690	1690	1490 1590	1495	1290	1300	3100 3300	3100 3250	1380	1385 1450
2	ABrFTSC	1505 1520	1590 1515 1530	1320	1330	1010 1095 1115	1050 1085	710 740 765	730 800	1630 1695	1635 1695	1490 1505 1590	1490 1580	1360	1300	3175	3250	1405	1385
3	AToTSC	1510 1530	1490 1530	1360	1310 1330	990 1115	1030	735 766 825	795 880	1690	1690	1510 1530	1490	1295	1300	3150 3275	3250	1400	1390
4	CAFTSC	1495 1510	1490 1500	1330	1350	940 1000	960 1030 1100	695 760 815	710 800 860	1680 1700	1690 1700	1495 1510	1490 1560	1295 1310	1300 1310	3250 3300	3000 3050 3250	1400	1380 1440
5	CABrFTSC	1510 1550	1490 1560	1340	1350	950 1010	1010 1060 1120	710 765 820	740 830	1685	1680	1490 1590	1490 1560 1580	1295	1300	3150 3300	3050	1390 1405	1390 1410
6	CAToTSC	1490 1510 1545	1510	1330	1340	940 970 1015	940 970 1160	600 730 820	740 800 830	1710	1710	1485 1580	1575 1580	1315	1310	3200 3300	3000 3100 3250	1400	1430
7	IFTSC	1490 1535 1560	1490 1530 1550	1320	1310	940 990 1020	1000 1025 1075	685 800 890	690 750	1600 1640	1600 1640	1490 1530 1560	1530 1600	1320	1315	3100 3250	3000 3250	1395	1370 1460
8	HBrFTSC	1490 1535 1560	1490 1530 1550	1340	1340	1005 1075	1005 1075 1160	690 710 820	690 740 880	1640 1700	1640 1695	1490 1535 1550	1490 1530 1570	1295 1340	1300 1340	3050 3250	3050 3300	1405	1400 1450
9	HToTSC	1490 1520 1550	1510 1530 1550	1340	1340	970 985 1025	1010 1080 1180	690 810 825	690 705 810	1640 1690	1640 1690	1520 1535 1550	1510 1530 1570	1315	1310	3200 3275 3375	3250	---	1370



electroforetică. În toate cazurile radioactivitatea este concentrată la distanța de 2,5 cm fiind datorată ionului marcat  $[PdCl_4]^{2-}$ , în timp ce punctul de neutralitate electrică unde se situează complexii Pd(CAFTSC)<sub>2</sub> nu prezintă radioactivitate (fig. 2).

**Interpretarea rezultatelor.** Paladiul (II) formează cu cei 9 derivați de tiosemicarbazidă studiați, în mediu acid, pH = 1–3, complecși colorați, greu solubili în apă, solubili în solvenți organici uzuali, acizi și baze, cu raportul de combinare Pd:L de 1:2 (tabel I).

Studiind comparativ culoarea combinațiilor obținute (tabel I), se poate constata faptul că substituții R și R' din molecula liganzilor, cu un pronunțat efect inductiv negativ, atrăgător de electroni (–Br, –C≡N), slăbesc intensitatea culorii. Astfel, complecșii derivaților acetil și hipuril au o culoare mai închisă, portocalie sau brun-roșcată, pe când complecșii derivaților cianacetil sînt colorați în nuanțe de galben. De asemenea, toți complecșii derivaților 1R-4-p-bromfenil-TSC sînt mai deschiși la culoare.

Din studiul spectrelor de absorbție în I.R. (tabel 2) se desprind următoarele concluzii:

Benzile corespunzătoare vibrațiilor cuplate N–C=S I și II, localizate pentru complecșii studiați în domeniile 1560–1490 cm<sup>-1</sup>, în comparație cu ale liganzilor, prezintă modificări ale pozițiilor maximelor cu 5–80 cm<sup>-1</sup>, micșorări ale intensității, precum și unele scindări. Aceste modificări indică participarea grupării tioamidice la coordinarea metalului [7], fapt demonstrat și de existența benzilor extinse în domeniul 1470–1320 cm<sup>-1</sup> atribuite, conform datelor din literatură [8–10], contribuției  $\nu C=N$  datorită scăderii gradului de legătură C=S, prin formarea complecșilor. Benzile corespunzătoare vibrațiilor cuplate N–C=S III și IV, prezintă modificări pronunțate ale maximelor de absorbție atât ca poziție (cu 10–90 cm<sup>-1</sup>), cât și ca intensitate. Benzile din regiunile 1700–1430 cm<sup>-1</sup> și 1300–1290 cm<sup>-1</sup> atribuite vibrațiilor cuplate N–C=O I și III prezintă, atât în cazul liganzilor cât și în cazul complecșilor, maxime intense, ceea ce ne conduce la presupunerea că această grupare nu este interesată în coordinarea metalului [11].

În domeniul 3500–3050 cm<sup>-1</sup> se constată benzi de absorbție extinse, situate între 3300–3000 cm<sup>-1</sup>, care se pot atribui vibrațiilor  $\nu NH$  [12].

În concluzie, se constată că prin coordinarea metalului au loc modificări ale benzilor atribuite vibrațiilor mixte  $\nu C-N$ ,  $\nu C=S$  și  $\delta NH$ , datorate cointerării acestor legături în formarea complecșilor, coordinarea avînd loc probabil la atomul de sulf tioamidic. Modificările ne semnificative ale benzilor datorate

vibrațiilor  $N-C=O$  conduce la presupunerea că gruparea amidică nu este cointereseată în formarea complexelor.

Datele din literatură [13—17], pe baza teoriei câmpului cristalin, arată că ionii  $Pd(II)$  și  $Pt(II)$  ( $d^8$ ) formează în general complexe cu structură plan-pătratică ( $dsp^2$ ) căreia îi corespund trei maxime, datorate unor tranziții  $d-d$  de tipul:

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$  ( $15\,000-17\,000\text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$  ( $19\,000-23\,000\text{ cm}^{-1}$ ) și  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$  ( $26\,000-30\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Spectrele de reflexie ale complexelor  $Pd(II)$  cu  $1R-4R'$ -TSC

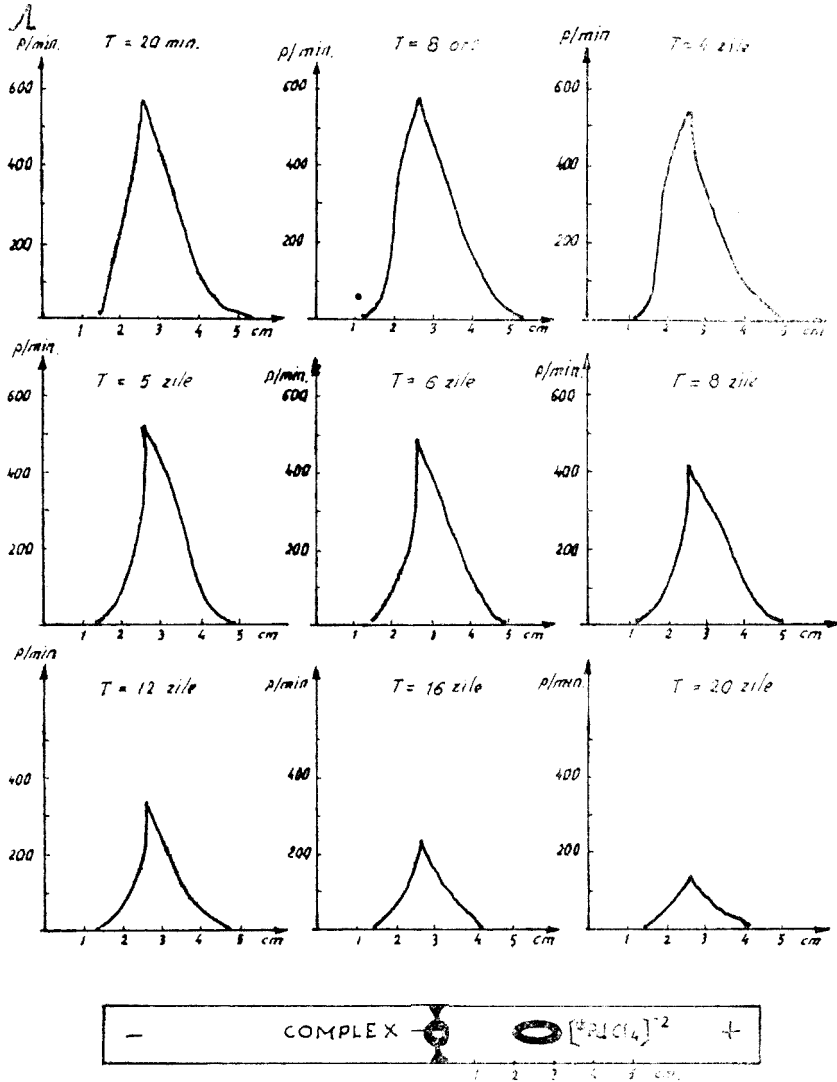


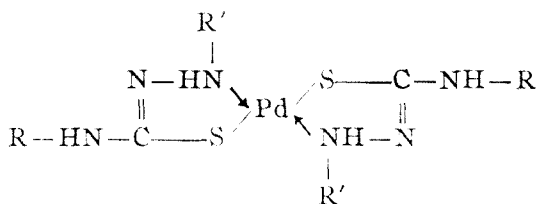
Fig. 2.



redate în fig. 1 prezintă benzi slabe, situate în regiunea 480–500 nm (20 800 – 20 000  $\text{cm}^{-1}$ ) și 900–1 050 nm (11 100–9 520  $\text{cm}^{-1}$ ) corespunzătoare unei structuri plan-pătratică. Măsurătorile magnetice arată că toți compușii sînt diamagnetici, fapt care indică o planiaritate a atomilor coordinați, deci o structură plan-pătratică ( $\text{dsp}^2$ ).

Din studiul reacțiilor de schimb izotopic (fig. 2) reiese că schimbul izotopic între  $\text{Pd}(\text{CAFTSC})_2$  și  $[\text{*PdCl}_2]^{2-}$  nu are loc nici după 21 de zile, ceea ce dovedește că în structura complexului studiat predomină legăturile covalente, iar complexul nu este încărcat electric.

Ținînd cont de datele obținute în urma studiilor chimice și fizico-chimice întreprinse, se poate presupune că structura probabilă a complexelor de Pd(II) cu 1R-4R'-TSC, este următoarea:



**Concluzii.** 1. S-au studiat complexii de Pd(II) cu 9 liganzi derivați de 1-acil-4-aril-tiosemicarbazidă. În mediu acid toți formează complecși stabili cu raportul de combinare Pd:L, de 1:2.

2. Compușii formați sînt greu solubili în apă, solubili în solvenți organici uzuali, acizi și baze.

3. Urmărind variația culorii complexelor în funcție de natura substituenților R și R' prezenți în molecula liganzilor s-a constatat o slăbire a intensității colorației substanței în cazul substituenților cu un pronunțat efect inductiv, atrăgător de electroni ( $-\text{Br}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ).

4. Studiile spectrale au pus în evidență formarea unor combinații cu structură plan-pătratică ( $\text{dsp}^2$ ).

5. Prin metoda electroforezei pe hîrtie s-a stabilit neutralitatea electrică a complexelor, iar studiul reacțiilor de schimb izotopic în mediu omogen indică prezența unor legături predominant covalente între atomul central și ligand.

6. Pe baza rezultatelor obținute s-a dat o formularea probabilă a complexelor.

(Intrat în redacție la 2 iunie 1978)

#### BIBLIOGRAFIE

1. K. A. Jensen și E. Ranke-Madsen, Z. anorg. Chem., **219**, 243 (1934).
2. K. A. Jensen, Z. anorg. Chem., **221**, 11 (1935).
3. A. Dutta Ahmed și P. K. Mandel, J. Inorg. Nuclear Chem., **23**, 1633 (1966).
4. A. Dutta Ahmed și P. K. Mandel, J. Inorg. Nuclear Chem., **29**, 2759 (1967).
5. Sumio Komatsu și Kazuo Taki, Chem. Abstr., **54**, 13974f (1960).
6. R. Crăciuneanu, E. Florean și M. Șerban, *Lucrările celei de 1-a III-a Conferințe Naționale de Chimie*, Mamaia, 1971, vol. 3, p. 215; Chem. Abstr., **78**, 11236t (1973).

7. R. Conden, A. N. Gordon și A. D. Martin, *Biochem. J.*, **40**, 33 (1946).
8. Gh. Marcu, *Chimia elementelor radioactive*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 254.
9. T. Născușin, *Metode radiochimice de analiză*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1973, p. 201.
10. M. S. Mishra și H. L. Nigam, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **30**, 881 (1968).
11. S. C. Srivastastane și L. Newman, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **23**, 1506 (1966).
12. G. Pnevmatikakis, E. C. Stanis și E. K. Fields, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28**, 2059 (1966).
13. R. W. Oliff, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2036.
14. T. J. Lane, A. Yamaguchi, J. Qualiano și S. Mizushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3824 (1959).
15. R. R. Gostavi și C. N. Rao, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 1937 (1967).
16. J. Chatt, G. A. Galmen și L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 486.
17. H. B. Gray și C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
18. D. S. Martin, M. A. Tucker jr și A. J. Kassman, *Inorg. Chem.*, **4**, 1682.
19. K. S. Bose, B. C. Sharma și C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
20. C. K. Jorgensen, *Absorbion spectra and chemical bonding in complexes*, Pergamon-press, Oxford, 1964.

#### STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF Pd(II) WITH SOME DERIVATIVES OF 1-ACIL-4-ARILTHYOSEMICARBASIDE

##### (Summary)

A series of complex compounds of Pd(II) with nine derivates of 1-acil-4-arilthyosemicarbaside (1R-4R'-TSC, where R = acetil, cyanacetil, hypuril, and R' = fenil, p-bromfenil and p-tolil), were studied.

Chemical and physico-chemical studies of these compounds followed, their isolation in solid state, showed that the Pd:I, ratios are 1:2. These compounds are soluble in usual organic solvents, as well as in acids and bases. Their colour is depending on the influence of analytical active groups of the ligand molecules.

On the basis of IR-spectra, reflection-spectra, and maguetical measurements, the most probable formulas of these complex compounds were established. All of them are inner complexes, having a planar-square structure (dsp<sup>2</sup>).

The isotopic exchange studies in a homogeneous medium showed the preponderent covalent character of the metal-ligand bonding in these compounds.



În cel de al XXIV-lea an (1979) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

matematică  
fizică  
chimie  
geologie-geografie  
biologie  
filozofie  
științe economice  
științe juridice  
istorie  
filologie

На XXIV году издания (1979) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* выходит два раза в год со следующими специальностями:

математика  
физика  
химия  
геология-география  
биология  
философия  
экономические науки  
юридические науки  
история  
филология

Dans sa XXIV-e année (1979) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* paraît semestriellement dans les spécialités :

mathématiques  
physique  
chimie  
géologie-géographie  
biologie  
philosophie  
sciences économiques  
sciences juridiques  
histoire  
philologie

43 870

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și prin difuzorii de presă, iar pentru străinătate prin ILEXIM Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137, telex 11226, București, str. 13 Decembrie nr. 3

**Lei 10**