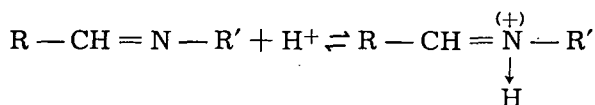
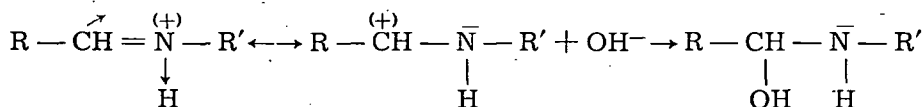


Többen tanulmányozták az azometinek hidrolízisét savas és lúgos közegben.

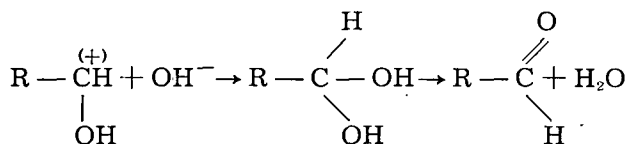
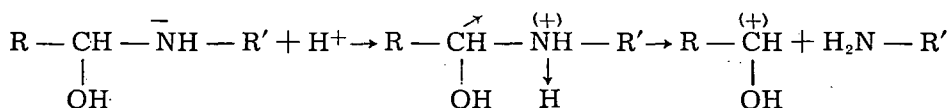
A savas hidrolízis mechanizmusa hidrogén ionok jelenlétében PORAJ és munkatársai [2] szerint a következő:



A beépült proton polarizálja a C=N kötést és a pozitívvá váló szén atomhoz beépül egy OH ion



Így az azometinek szintézisénel kimutatott közti termék keletkezik. A további folyamat az első szakasz megismétlődése.



A fenti szerzők a mechanizmust az elméleti megfontolásokon kívül, a hidrolízis sebességének a bázicitástól való függőségére alapították. Ugyanilyen mechanizmust állapított meg WILI [3, 4], aki pufferolt és nem pufferolt közegben vizsgálta a hidrolízist.

Több azometin hidrolízis sebességiállandóját határozta meg és kiszámította az aktiválási energiákat. Pufferolt közegben a hidrolízis sebességiállandónak a savkoncentrációtól való függését a következő egyenlettel írta le:

$$k = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}]$$

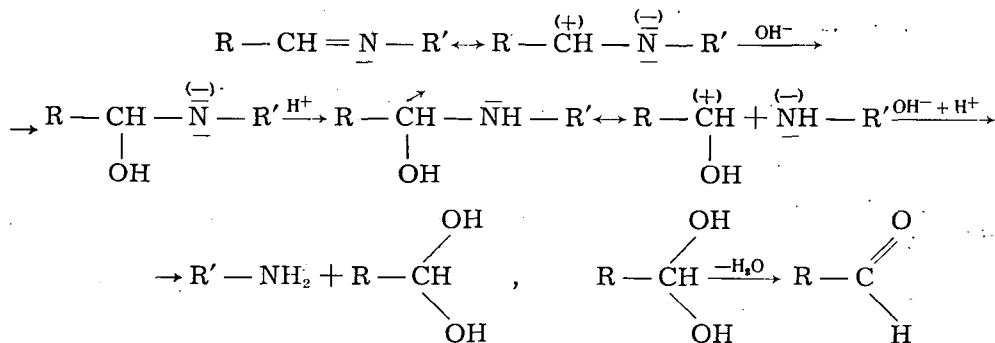
Megállapította, hogy ezen összefüggés csak bizonyos hidrogénion koncentráció határában belül érvényes:

Pufferolatlan közegben a  $k = (k_2[\text{H}^+]^2 + k_1[\text{H}^+] + k_0) / (K + [\text{H}^+])$  összefüggéssel számolt.

PORAJ és munkatársai 0,1 n HCl-ban végezték a hidrolízist. Meghatározták az aktiválási energiákat, azonban ezek kisebbek mint amit WILI

közül. A hidrolízis sebességiállandókból az azometinek bázikusságára, s ebből a szubsztituensek bázikusságot, valamint hidrolízis sebességet befolyásoló hatására következtettek.

A lúgos hidrolízis mechanizmusa PORAJ és munkatársai [2] szerint a következő:



Amint látható, a folyamat a C=N kötés polarizációjával indul, ami savas közegben a hidrogénionok hatására könnyen bekövetkezik, de lúgos közegben viszonylag nehezen megy, hacsak a molekulában levő szubsztituensek acidifikáló hatásukkal ezt nem segítik elő. Ebből következőleg a lúgos hidrolízisnek sokkal kisebb mértékűnek kell lenni, mint a savasnak, melyet a vizsgálatok is megerősítettek.

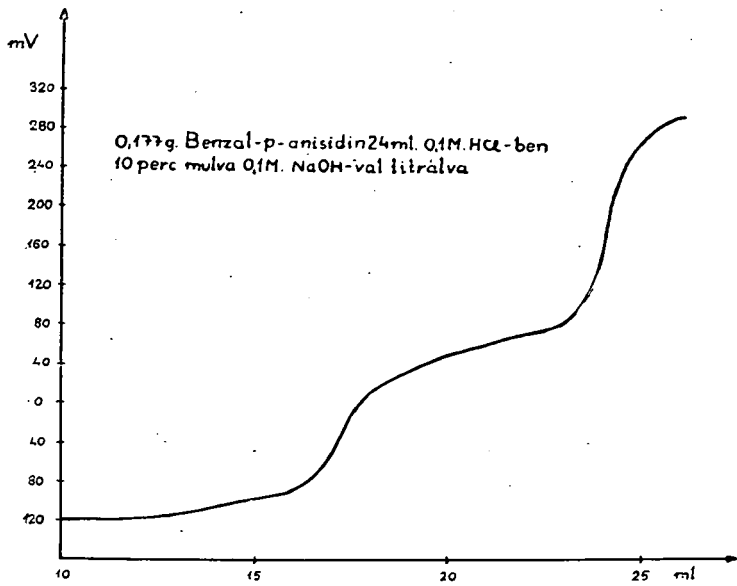
### Kísérleti rész

A SCHIFF-bázisok hidrolízisének követésére az irodalom többféle módszert említ. Jelen munkánkat azzal a célzattal kezdtük el, hogy a potenciometrikus módszernek alkalmazási körülményeit és alkalmazhatósági területét megállapítsuk, majd ennek birtokában vizsgáljuk néhány azometin hidrolízisét.

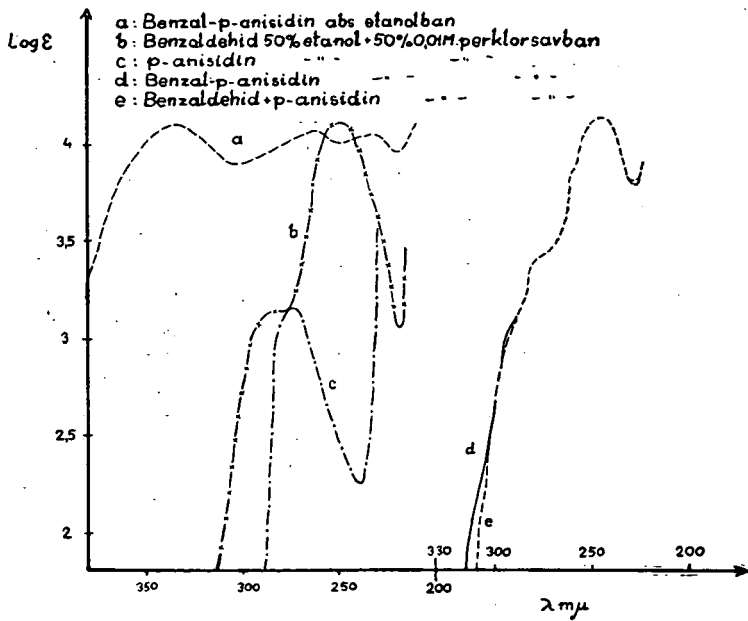
Először a PORAJ és munkatársai dolgozatában közölt adatokat próbáltuk reprodukálni, hogy tapasztalatokat szerezzünk a további munkához.

24 ml 0,1 n HCl-ba bemértünk 0,177 g benzál p-anizidint és 10 perc múlva a szabad savat és az amin által megkötött savat 0,1 n NaOH-dal potenciometrikusan visszamértük. (A méréseknél EMG pH mérőt, kalomel és üveg. elektródát használtunk.) A titrálási görbéből (1. ábra) számított hidrolízis 77,3%-os, ami hasonló a fenti szerzők által kapott eredményhez.

A mérés során azonban a következő jelenségeket figyeltük meg. A SCHIFF-bázis a mérés alatt a folyadék felszínén úszik, vagyis heterogén rendszer alakul ki, s így a savval való érintkezés és ebből következőleg a hidrolízis is, függ a részecske méretétől és a keveréstől is. Ilyen körülmények között két jelenséggel: oldással és hidrolízissel kell számolni.



1. ábra



2. ábra

Hidrolizálni természetesen csak az a molekula tud, amely érintkezésbe jutott a folyadék fázissal.

Az első kérdés ezek után az, hogy a két folyamat közül melyik a sebesség-meghatározó. Ezt az alábbi két kísérlettel döntöttük el. Alkoholban oldottuk fel a SCHIFF-bázist, majd annyi vizet adtunk hozzá, hogy az kolloid formában kicsapódjon. Így az oldás egyik körülményét a részecske méretet megváltoztattuk. Ezután adtuk a rendszerhez a 0,1 n HCl-vat. A diszpergált fázis pillanatok alatt oldatba ment és a titrálás eredményéből 100%-os hidrolízist kaptunk. Egy másik kísérletben BECKMAN-féle spektrofotométerrel meghatároztuk a benzaldehid ( $2,414 \cdot 10^{-5}$  mol/lit.) és a p-anizidin ( $5,143 \cdot 10^{-4}$  mol/lit.) elnyelési görbéjét 50% etanol és 50% 0,01 n perklorsav elegyében. Ezután ugyanilyen körülmények között határoztuk meg a benzál p-anizidin ( $2,968 \cdot 10^{-5}$  mol/lit.) színeképet is. Ez már három perc múlva megegyezett a komponensek additív görbéjével (2. ábra), vagyis a hidrolízis teljesen végbement. A teljesség kedvéért a 2. ábra a benzál p-anizidin abs. etanolban felvett görbéjét is tartalmazza.

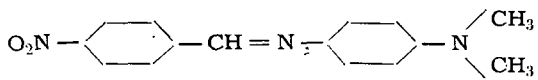
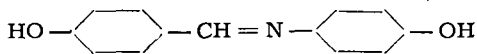
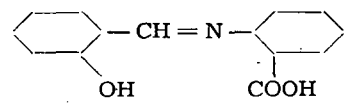
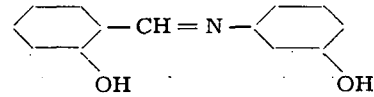
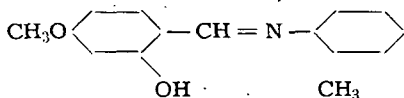
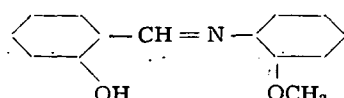
Ezen kísérletek világosan bizonyítják, hogy ha a hidrolizáló közeg és a SCHIFF-bázis heterogén rendszert alkot, a sebesség-meghatározó folyamat az oldás. Így a fenti szerzők által kapott sebességi állandók a valóságosnál jóval kisebbek, azonban egymáshoz viszonyított nagyságuk, ha a részecske méretben és a keverésben lehetséges differenciákat elhanyagoljuk, reális lehet. Továbbá annak ellenére, hogy kísérletükben az oldódásnak jutott a döntő szerep, az azometinek között felállított bázikussági sorrend általában szintén helyes lehet, hiszen az alkalmazott körülmények között az oldódás sebességét is elsősorban a bázikuság határozza meg. Ezen megfontolások alapján a fenti szerzők által alkalmazott homogén rendszerekre érvényes bimolekulás reakciósebességi egyenlet alkalmazhatósága is kétséges. A mérés során a következő jelenség volt még megfigyelhető: A benzál p-anizidin alkoholos oldatát savval összekeverve azonnal fellép egy zöldessárga szín, amely azután, ha az oldat elég híg, viszonylag gyorsan eltűnik. A reakció mechanizmus alapján valószínű, hogy ez a bázis sósavas sójának a színe. Ezen feltevést megerősítette az a tény is, hogy abszolút közegben a benzál p-anizidin oldatából száraz sósav gáz hatására zöldessárga csapadék válik le, mely vízben aldehidre és aminra esik szét. A sárga csapadék könnyen sósavat veszít és erősen nedvszívó.

A fenti kísérletek tehát azt mutatták, hogy a SCHIFF-bázisok hidrolízise tisztán vizes közegben nem mérhető, mert a sebesség-meghatározó folyamat az oldódás. Ezért megtartva a potenciometrikus módszert a hidrolízist 50% alkohol és 50% víz elegyében vezettük le. A benzál p-anizidint alkoholban oldottuk és azonos mennyiségű 0,1 n sósavval elegyítettük, majd 0,05 n nátriumhidroxiddal potenciometrikusán titráltuk. Megállapítottuk ezen kísérletekből, hogy potenciometrikus titrálással, ha a SCHIFF-bázis oldatban van a folyamat nem követhető. Ennek oka egyrészt az, hogy ilyen körülmények között a hidrolízis elég gyors, s így a titrálás alatt is erősen változik a rendszer összetétele, másrészt mint fentebb már említettük a benzál p-anizidin is savat köt meg. Így az első potenciálugrás után (ami alkoholos közegben elég lapos)

nemcsak az amin, hanem a SCHIFF-bázis által megkötött savat is mérjük. Természetes, hogy a titrálásnál így mindig olyan eredményt kaptunk, mintha teljes lenne a hidrolízis, bármilyen gyorsan végeztük is a mérést. Mindent összevetve, tapasztalatunk szerint a potenciometrikus módszer a hidrolízis követésére nem alkalmas.

A potenciometrikus titrálás során megfigyeltük, hogy az első potenciálugrás körül, tehát a szabad sav elfogyásakor csapadék válik le az oldatból. Ha ezt a többnyire kolloidális rendszert savval titráljuk az előbbi potenciál elérésekor az oldat kitisztul. Más SCHIFF-bázisokat is megvizsgálva azok is a benzál p-anizidinhez hasonlóan viselkedtek. A csapadékot leszűrve az minden esetben a kiindulási SCHIFF-bázisnak bizonyult. A titrálás alatt mérve a pH-t megállapítható volt, hogy a csapadék leválás a savas tartományban történik. A benzál p-anizidinnél a csapadék leválásakor mért pH az azometin koncentrációjával arányosan változik. Minél hígabb az oldat, annál magasabb pH-nál következik be a csapadék leválása.

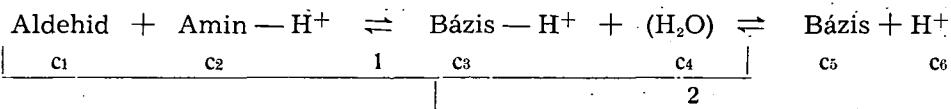
A fenti vizsgálatoknál a SCHIFF-bázis koncentrációja 0,1—0,01 mol/liter között változott. Ilyen koncentrációnál a benzál p-anizidin oldat fölös sav mellett is erős zöldessárga színt mutat, ami feltehetően a bázis sójának a színe. Hígítva az oldatot a szín eltűnik. Ez összhangban van azzal a kísérlettel, amely szerint  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  mol/liter koncentrációnál a benzál p-anizidin savas oldatának elnyelési görbéje megegyezik a komponensek additív görbéjével. A jelenség általános voltának eldöntésére megvizsgáltunk más SCHIFF-bázisokat is, olyanokat, melyek színesek, de a komponensek színtelenek. A megvizsgált azometinek a következők voltak:

Sorszám	Képlet	Szín	Op.
1		sötét vörös	219 - 220°
2		barna	201—202°
3		narancs-sárga	202°
4		„	128 - 129°
5		„	102°
6		„	58°

Ezek a SCHIFF-bázisok vörös, illetve narancssárga színnel oldódnak. Sav hatására színük kismértékben megváltozik, de minden esetben színes marad oldatuk. Miután 0,1 n savban — tehát vizesközegben — is színesen oldódnak, a szín nem származhat a változatlan bázistól, mert az vízben nem oldódik. Ha a fenti azometinek szintelen komponenseinek savas oldatát összehoztuk, szintén felléphet a szín.

Ezen tényekből arra a meggyőződésre jutottunk, hogy a SCHIFF-bázisok savas oldatában egyensúlyi rendszer alakul ki. Az egyensúlyban részt vesznek a komponensek, a bázis sója, a bázis és a hidrogén ionok. Az aminolalkohol átmeneti termék, valószínűleg nem játszik szerepet, miután kevésbé stabilis, bár erre nem lehet határozott nemmel felelni.

Az elméleti megfontolások, valamint a kísérleti tények figyelembe vételével, a következő egyensúlyok tételezhetők fel:



Ezen sémából az alábbi tények olvashatók le: Ha a hidrogén ion koncentrációt növeljük, az egyensúly balra tolódik. Változatlan SCHIFF-bázis nem lesz a rendszerben, s így csak az 1-es egyensúllyal kell számolni. Az oldat hígítva változatlan hidrogén ion koncentráció mellett az egyensúly tovább tolódik az alsó nyíl irányában, míg végül csak a komponensek lesznek jelen. A hidrogén ion koncentrációt csökkentve az egyensúly jobbra tolódik, megjelenik a SCHIFF-bázis, sőt ha vizes közegben vezetjük a folyamatot, csapadék alakjában leválik. Ezen tények a fentebb közölt kísérleti adatokkal összhangban vannak.

A két egyensúlyra külön külön felírható a tömeghatás törvénye:

$$K_1 = \frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2} \quad (1) \quad K_2 = \frac{C_5 \cdot C_6}{C_3 \cdot C_4} \quad (2)$$

Ha az egyensúly beállott a  $c_3$  és  $c_4$  mindkét egyenletben azonos. Az (1) egyenletből

$$C_3 \cdot C_4 = K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (3)$$

ezt behelyettesítve a (2) egyenletbe, a következő összefüggés nyerhető

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{C_5 \cdot C_6}{C_1 \cdot C_2} \quad (4)$$

A SCHIFF-bázisok vízben igen rosszul oldódnak, ezért vizes közegben beálló egyensúlynál az oldat SCHIFF-bázisra nézve telített, vagyis a  $c_5$  praktikusán állandónak vehető. Így

$$\frac{K_1 \cdot K_2}{C_5} = \frac{C_6}{C_1 \cdot C_2} \quad (5)$$

Ha az amin az aldehiddel ekvimoláris mennyiségben vesz részt a folyamatban,  $c_1 = c_2 = c$  és ekkor

$$\frac{c_6}{c^2} = \frac{K_1 \cdot K_2}{c_5} = K \quad (6)$$

Vagyis, ha a fenti egyensúlyok feltételezése helyes, akkor vizes közegben a (6) egyenlet szerint kell állandót kapni.

A vázolt elv kísérleti ellenőrzését a következő módszerrel végeztük. A benzál p-anizidint 0,1 n sósavban oldottuk úgy, hogy a sósav kicsit feleslegben legyen, majd annyi ecetsavat adtunk hozzá, hogy az oldat koncentrációja ecetsavra 0,1 n legyen. Az így nyert oldatot a töménységtől függően 0,1 n, illetve 0,5 n nátriumacetáttal titráltuk, miközben mértük a pH-t. A titrálást lassan végeztük, hogy mindig legyen idő az egyensúly beállítására. A nátriumacetát hatására a hidrogén ion koncentráció csökkent, (a sav koncentráció állandó) miáltal az egyensúly lassan jobbra tolódott. A titrálást addig végeztük, amíg az oldat éppen észrevehetően megzavarosodott, jelezve, hogy mejelent a változatlan SCHIFF-bázis, vagyis mindkét egyensúly beállott, s így érvényes a (6) összefüggés. A pH értéket leolvastva abból a hidrogén ion koncentrációt kiszámítottuk, amely megadta a  $c_6$ -ot. Az aldehid, illetve az amin koncentrációja a  $c$ , továbbra is ismeretlen. Azonban, ha elhanyagoljuk az oldatból kivált SCHIFF-bázis mennyiségét, amely az oldat megzavarosodását okozza, és az oldat telítettségéhez szükséges mennyiségét (mindkettő igen kevés), akkor az aldehid, illetve amin koncentrációja arányos a SCHIFF-bázis kezdeti koncentrációjával. Tehát a vázolt körülmények között az eredeti koncentrációval számolva is állandót kell kapni.

Az így kapott érték ( $K'$ ), természetesen nem lesz azonos a (6) egyenlet  $K$  értékével, attól egy arányossági tényezővel különbözik. A fenti megfontolás fordítva is értelmezhető, ha az eredeti koncentrációval számolva állandót kapunk, akkor az arányos az aldehid, illetve az amin koncentrációjával. A fenti megfontolást igazolják a benzál p-anizidinél  $20^\circ$ -on mért értékek, melyeket az I. táblázatban tüntettünk fel.

I. Táblázat

or-	A bemért Sch. b. konc. (a)	A zavarodásnál mért		$K' = \frac{[H^+]}{a^2}$
		pH	$[H^+]$	
1.	0,0153 mol/lit.	3,78	1, 66.10 <sup>-4</sup>	0,710
2.	0,0457 „	2,82	1,513.10 <sup>-3</sup>	0,725
3.	0,0376 „	2,99	1,023.10 <sup>-3</sup>	0,723
4.	0,0233 „	3,41	3,890.10 <sup>-4</sup>	0,717
5.	0,0187 „	3,61	2,455.10 <sup>-4</sup>	0,702

középérték = 0,715

A koncentráció számításnál a zavarosodásig elfogyott nátriumacetát térfogatát is figyelembe vettük.

Ezen méréseknél a SCHIFF-bázisból indultunk ki, tehát a vázolt egyensúly a jobboldalról indulva állott be. Az állandó értékének nem szabad változni, ha az egyensúlyt balról közelítjük meg. A II. táblázat olyan kísérleti adatokat tartalmaz, melyeket ekvimoláris p-anizidin és benzaldehid, tehát a benzál p-anizidin komponenseinek savas oldatával nyertünk. Az oldatot az előzővel azonos módon készítettük és a méréseket hasonlóan végeztük. A számításnál a bemért aldehidből és aminből képződhető SCHIFF-bázis koncentrációját használtuk.

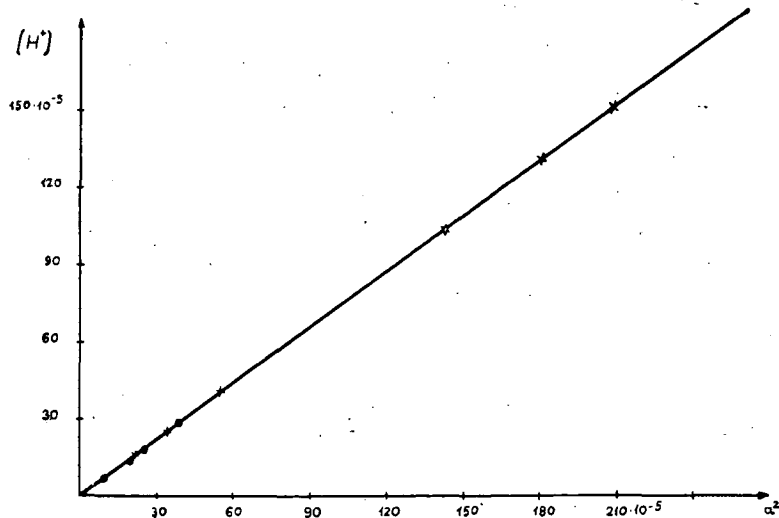
II. Táblázat

Sor-szám	A bemért Sch. b. konc. (a)	A zavarodásnál mért		$K' = \frac{[H^+]}{a^2}$
		pH	$[H^+]$	
1.	0,0196 mol/lit.	3,56	$2,755 \cdot 10^{-4}$	0,713
2.	0,0156 „	3,78	$1,660 \cdot 10^{-4}$	0,682
3.	0,0145 „	3,83	$1,480 \cdot 10^{-4}$	0,697
4.	0,0094 „	4,20	$6,310 \cdot 10^{-5}$	0,712

középérték = 0,701

Az I. és II. táblázatban közölt állandók középértéke = 0,709.

Az I. és II. táblázat adatait a 3. ábrán tüntettük fel, ahol az ordináta tengelyre a hidrogén ion koncentráció az abszcissa tengelyre az  $a^2$  értékek vannak felmérve, ponttal jelezve a II. tábla adatait.



3. ábra

Ezen ábráról közvetlenül leolvasható bármely koncentrációhoz tartozó azon pH érték, amelynél mindkét egyensúly éppen beállt, illetőleg az a pH érték, amely felett változatlan SCHIFF-bázis is lesz az oldatban.

A közölt egyensúlyi állandó mint már jeleztük, nem egyenlő a valódi egyensúlyi állandóval, azzal a következő összefüggésben van:

$$K' = x^2 K$$

$$\text{ha } c_1 = c_2 = a x$$

ahol  $x$  csak nulla és egy közötti értéket vehet fel.

A közölt kísérleti eredményekből tehát megállapítható, hogy a SCHIFF-bázisok savas oldatában egyensúlyi rendszer alakul ki. Az azometin, illetve a hidrogén ion koncentráció változtatásával az egyensúly mindkét irányban eltolható. Valószínű, hogy ez a tény magyarázatot ad arra a megállapításra [3, 4] is, hogy a sebességi állandó és a hidrogén ion koncentráció közötti összefüggés leírására felvett egyenletek, csak egy szűk pH intervallumban voltak érvényesek, illetve bonyolult összefüggések adódtak.

Az egyensúlyi állandó abszolút értékének meghatározása, továbbá a módszernek más SCHIFF-bázisokra való alkalmazása folyamatban van.

#### IRODALOM

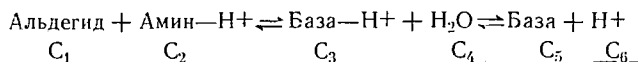
- [1] Kresze G., Goetz H.: Z. Naturforschg. 7, 376 (1955).  
 [2] Poraj-Kosic B. A., Poznianszkaja E. M., Szevcsenkó V. Sz., Pavlova L. A.: Zs. Obsej. Himij 17, 1774 (1947).  
 [3] Willi A. V., Robertson R. E.: Canad J. Chemistry 31, 361 (1953).  
 [4] Willi A. V.: Helv. Chim. act. 39, 1193 (1956).

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗА БАЗ ШИФФА

*И. Хуреш и П. Надь*

Установлено, что потенциметрический (2) метод непригоден к исследованию гидролиза баз Шиффа. В водной среде складывается гетерогенная система и скорость определяется процессом растворения. В смеси этанол-вода и растворенная база Шиффа потребляет кислоты и так, повидимому, всегда возникает гидролиз в 100%.

На экспериментальных данных следует предполагать, что если база Шиффа растворяется в кислой среде создается равновесная система по следующей схеме:



В водной среде из обоих равновесий следует:

$$\frac{C_6}{C^2} = K \qquad \text{если } C_1 = C_2 = C$$

Если оба равновесия установились,  $C$  пропорционально концентрации ( $a$ ) измеренной базы Шиффа.

$$\text{Так: } \frac{C_6}{a^2} = K', \text{ где } K' = X^2 K$$

Кислотный раствор компонентов титровался а-ацетатом, пока появилась база Шиффа. Измеряя рН среды, мы получили для  $K'$  среднюю величину 0,709. Определение равновесной постоянной  $K$  и применение метода к базам Шиффа осуществляется в настоящее время.

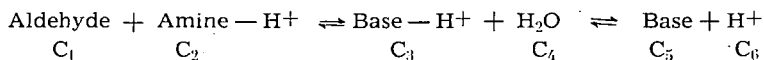
## RESEARCHES ABOUT THE HYDROLYZIS OF SCHIFF-BASES

By

J. HIRES and P. NAGY

It has been found that, the potentiometric titration is not suitable for the investigation of the hydrolysis of Schiffbases. There arises a heterogeneous system and the velocity will be determined by a solvation process. In an ethanolwater mixture the Schiff-bases also uses up some acid and so apparently it always yields a 100% hydrolysis.

On the basis of the experimental data it must be supposed, that if the Schiff-base will be dissolved in acidic media, an equilibrium system will be reached according to the following scheme:



In water from both equilibria it follows:

$$\frac{C_6}{C^2} = K \quad \text{if } C_1 = C_2 = C$$

If both equilibria ensue,  $C$  is proportional to the concentration of the Schiff-base measured. Thus:

$$\frac{C_6}{a^2} = K' \quad \text{where } K' = X^2 K$$

The acidic solution of the components was titrated with Naacetate till the Schiff-base appeared. On measuring the pH of the medium as an average  $K'$  value 0,709 has been obtained. The determination of the  $K$  equilibrium constant as well as the adoption of this method to other Schiff-bases is in progress.