

**SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, III:  
2-oxibenzál-4'-oxianilin hidrolízise etanol-víz oldószerkegyben**

Írta: NAGY PÁL

A szubsztituensek hatását SCHIFF-bázisok hidrolízisére kevesen vizsgálták és a közölt adatokból sem lehet egyértelmű következtetéseket levonni, mert az alkalmazott módszerek, illetve a hidrolízis körülményei különbözőek voltak. PORAJ és munkatársi [1] több benzalanilin származék hidrolízisét vizsgálták sósav oldatban különböző hőmérsékleten. A szubsztituenshatás jellemzésére számszerű adatokat is közöltek. Ezen értékek megítélésénél azonban figyelembe kell venni, hogy az általuk alkalmazott módszernél a hidrolízis heterogén rendszerben játszódott le, ahol a hidrolízis mellett, az oldódás is hatással van a folyamat sebességére. WILLI és ROBERTSON [2] metanol-víz elegyben acetát puffer jelenlétében vizsgálták benzalanilinnak és néhány para szubsztituált származékának hidrolízisét. A kísérleti eredményeket az azometin csoportban levő nitrogén atom bázikusságának változásával értelmezték. EBARA [3] szintén közöl adatokat néhány benzalanilin származék vizsgálata alapján de az adatok összehasonlításra kevésbé alkalmasak.

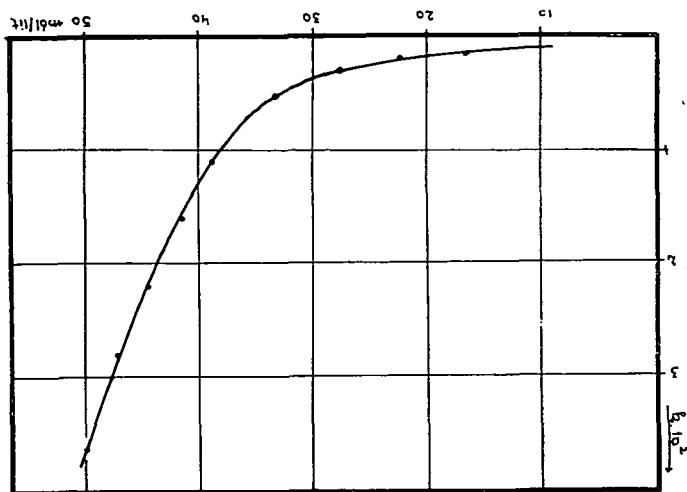
Jelen dolgozatomban azon munkának egy részéről számolok be, mellyel rendszeres vizsgálatok alapján, azonos módszereket alkalmazva próbálok felderíteni a SCHIFF-bázisok hidrolízisére vonatkozó törvényszerűségeket, beleértve a szubsztituenshatás problémáját is. A 2-oxibenzál-4'-oxianilin hidrolízisének vizsgálatát a 2-oxibenzalanilinnal azonos módon végeztem, melyről előző dolgozatomban [4] számoltam be. A sebességi állandókat szintén a

$$k = \frac{2,3x_e}{t(2a - x_e)} \log \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)}$$

egyenlettel számoltam. Némi nehézséget jelentett a vizsgálatoknál az, hogy a hidrolízis során keletkező *p*-aminofenol könnyen oxidálódik, s a megjelenő barna szín elfedi a bázis zöldessárga színét. Ezért 30%-nál kevesebb vizet tartalmazó oldószerkegyekben — melyekben a reakció igen lassú — nem tudtam megmérni a hidrolízis sebességét. A különböző vízkoncentrációjú etanol-víz elegyekben meghatározott sebességi állandókat az 1. táblázatban és az 1. ábrán tüntettem fel.

1. táblázat  $t = 25C^\circ$

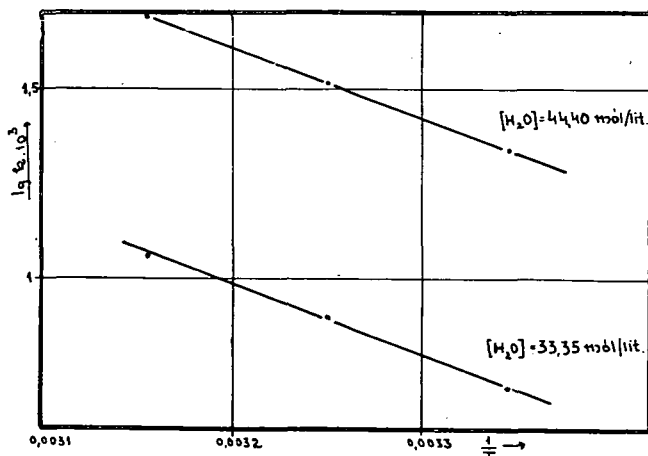
H <sub>2</sub> O (mól/lit.)	$k$ (min. <sup>-1</sup> )
16,68	$1,63 \cdot 10^{-3}$
22,22	$1,90 \cdot 10^{-3}$
27,80	$3,16 \cdot 10^{-3}$
33,35	$5,10 \cdot 10^{-3}$
38,90	$1,09 \cdot 10^{-2}$
41,16	$1,60 \cdot 10^{-2}$
44,40	$2,20 \cdot 10^{-2}$
47,20	$2,79 \cdot 10^{-2}$
50,00	$3,60 \cdot 10^{-2}$



1. ábra

A táblázatban látható  $k$  értékek a 2-oxibenzánilin megfelelő adataihoz viszonyítva jelentősen kisebbek, ami a N-atom bázikusságának növekedését (a  $p$ -helyzetű OH csoport miatt) figyelembe véve valószínűvé teszi, hogy a hidrolízis folyamatában [1] nem a proton-felvétel a sebesség-meghatározó folyamat.

A reakció sebességének a hőmérséklettel való változását, illetve a számított aktiválási energiákat a 2. ábrán és a 2. táblázatban tüntettem fel. Ezen aktiválási energiák mintegy 15 százalékkal magasabbak a 2-oxibenzánilinre meghatározott értékeknél.



2. ábra

2. táblázat

[H <sub>2</sub> O] (mól/lit.)	Hőmérséklet (C°)	k (min. -1)	E kkal./mól
33,35	25	5,10·10 <sup>-2</sup>	8,04
	34,5	7,90·10 <sup>-3</sup>	
	44	1,15·10 <sup>-2</sup>	
44,40	25	2,20·10 <sup>-2</sup>	7,82
	34,5	3,28·10 <sup>-2</sup>	
	44	4,68·10 <sup>-2</sup>	

Középérték: 7,93 kkal./mól

A hidrolízis folyamata egyensúlyra vezet és az egyensúlyi állandókat a 2-oxi-benzálanilinhez hasonlóan a

$$K = \frac{x_e^2}{a - x_e}$$

összefüggéssel számoltam. Az így meghatározott értékeket a 3. táblázatban tüntetem fel.

3. táblázat

[H <sub>2</sub> O] (mól/lit.)	a (mól/lit.)	K	K közép
16,38	6,50·10 <sup>-4</sup>	2,08·10 <sup>-4</sup>	2,22·10 <sup>-4</sup>
	1,28·10 <sup>-3</sup>	2,37·10 <sup>-4</sup>	
27,80	6,50·10 <sup>-4</sup>	3,40·10 <sup>-4</sup>	3,33·10 <sup>-4</sup>
	2,53·10 <sup>-3</sup>	3,26·10 <sup>-4</sup>	
33,35	6,38·10 <sup>-4</sup>	4,41·10 <sup>-4</sup>	4,49·10 <sup>-4</sup>
	1,28·10 <sup>-3</sup>	4,58·10 <sup>-4</sup>	
38,90	6,32·10 <sup>-4</sup>	6,34·10 <sup>-4</sup>	6,42·10 <sup>-4</sup>
	1,77·10 <sup>-3</sup>	6,51·10 <sup>-4</sup>	
41,16	6,38·10 <sup>-4</sup>	9,40·10 <sup>-4</sup>	9,40·10 <sup>-4</sup>
	44,40	1,09·10 <sup>-3</sup>	
47,20	6,50·10 <sup>-4</sup>	1,39·10 <sup>-3</sup>	1,39·10 <sup>-3</sup>
	50,00	1,86·10 <sup>-3</sup>	

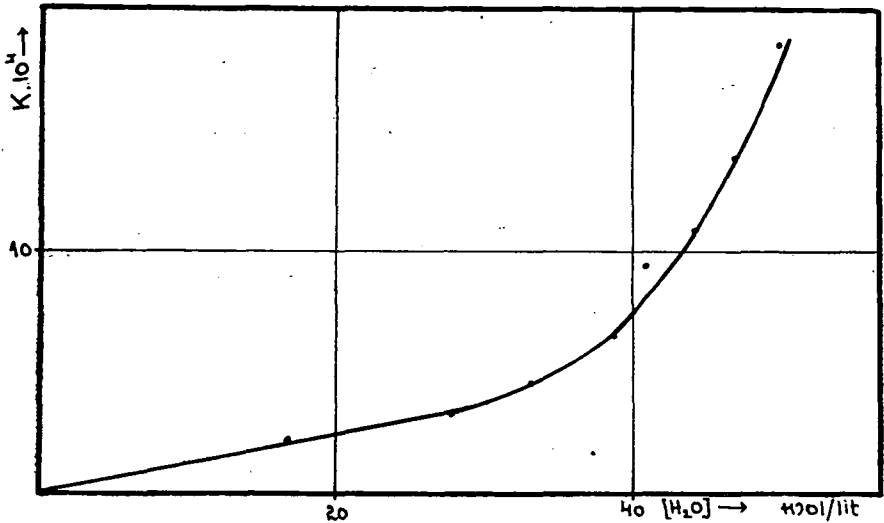
4. táblázat

[H <sub>2</sub> O] (mól/lit.)	Hőmérséklet (C°)	K	ΔH (kkal./mól)
33,35	25	4,58·10 <sup>-4</sup>	7,58
	34,5	7,01·10 <sup>-4</sup>	
	44	9,90·10 <sup>-4</sup>	
44,40	25	1,09·10 <sup>-3</sup>	7,76
	34,5	1,60·10 <sup>-3</sup>	
	44	2,40·10 <sup>-3</sup>	

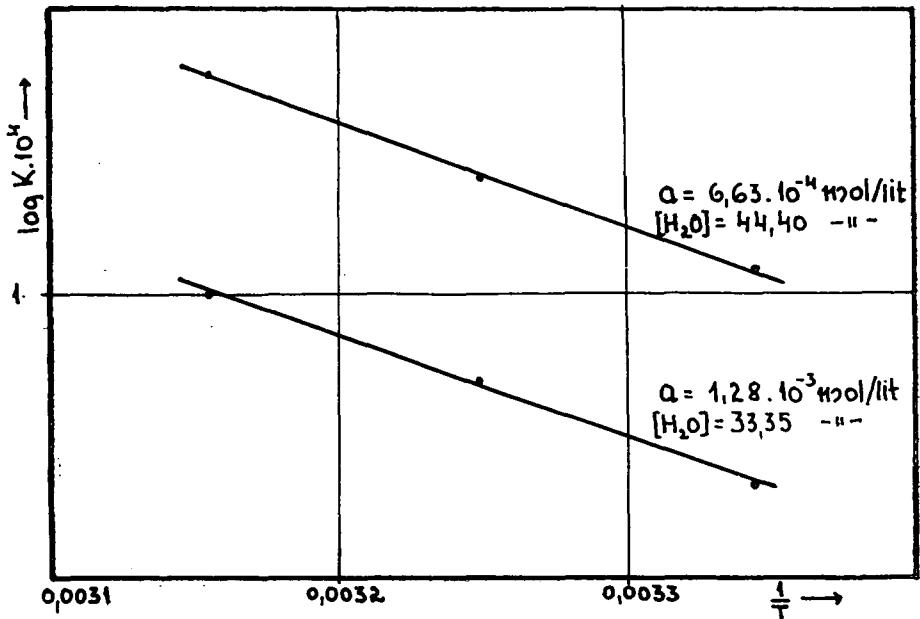
Középérték: 7,67 kkal./mól

A  $K$  értékek a bázis kiindulási koncentrációjától függetlenek és egy nagyságrenddel kisebbek mint a 2-oxibenzálanilinre számolt megfelelő egyensúlyi állandók. Ezen  $K$  értékeknek a hidrolizáló elegy vízkoncentrációjától való függése (3. ábra) sem azonos a benzálanilin, illetve a 2-oxibenzálanilin vizsgálatánál tapasztalt összefüggéssel.

Az egyensúlyi állandóknak a hőmérséklettel való változását és a számított reakcióhőket a 4. ábrán és az 4. táblázatban tüntettem fel.



3. ábra



4. ábra

## Összefoglalás

A 2-oxibenzál-4'-oxianilin etanol-víz rendszerben vizsgált hidrolízisére hasonló összefüggések érvényesek mint a 2-oxibenzálanilinre. Jelentősebb eltérések a következők:

1. A 2-oxibenzál-4'-oxianilin hidrolízis sebessége lényegesen — mintegy ötször — kisebb.
2. A hidrolízis egyensúlya kevésbé tolódott a komponensek irányába, így a számított egyensúlyi állandók egy nagyságrenddel kisebbek mint a 2-oxibenzálanilinre megállapított értékek.
3. Az egyensúlyi állandónak a vízkoncentrációval való változása nem azonos a két vegyület esetében.
4. A 2-oxibenzál-4'-oxianilinre meghatározott aktiválás energia és reakcióhő mintegy 15 százalékkal magasabb a 2-oxibenzálanilinre megállapított értéknél.

## IRODALOM

- [1] PORAJ—KOSIC B. A., POZNANSZKAJA E. M., SZEVCSENKO V. SZ., PAVLOVA L. A.: Zs. Obsej. Himij 17, 1774, 1947.  
[2] WILLI A. V., ROBERTSON R. E.: Canad J. Chemistry 31, 361, 1953.  
[3] EBARA N.: Bull. Chem. Soc. Japán, 34, 1151, 1961.  
[4] NAGY P.: Ped. Főisk. Évkönyv. Szeged, 1962.

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗ-SCHIFF. III. ГИДРОЛИЗ 2-OXIBENZÁЛ-4'-OXIANILIN В РАСТВОРИТЕЛЬНОЙ СМЕШИ ЭТАНОЛА С ВОДОЙ

П. НАДЬ

Исследование гидролиза 2-oxibenzál-4-anilin сделал таким же методом, как исследование 2-oxibenzálanilin, который напечатан в предшествующей публикации. Закономерности, установленные на основе исследований, подобные соотношениям гидролиза 2-oxibenzálanilin. Значительные различия:

Скорость гидролиза 2-oxibenzál-4-anilin значительно — приблизительно пять раз — меньше.

Равновесие гидролиза в меньшем мере отодвинется в направлении компонентов, и так вычисленные балансные константы с порядком величины меньшие значений установленных для 2-oxibenzálanilin.

Изменение балансной постоянной, происходящей с концентрацией воды, не эквивалентно в случаях двух соединения.

Энергия активации и теплота реакции, разделены на 2-oxibenzál-4-anilin приблизительно с 15. процентов значения определённого на 2-oxibenzálanilin.

## KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER SCHIFFSCHEN BASEN, III.: HYDROLYSE VON 2-OXYBENSAL-4-OXYANILIN IM LÖSUNGSGEMISCH VON ETANOL-WASSER

Von

P. NAGY

Die Untersuchung der Hydrolyse von 2 Oxybensal-4-Oxyanilin wurde von mir mit einer ähnlichen Methode ausgeführt, über die in der vorhergehenden Mitteilung berichtet wurde. Jene Regelmässigkeiten, die auf Grund der Untersuchung festgestellt wurden, sind ähnlich wie die bei der Analyse von 2-Oxybensal-anilin gefundenen Zusammenhänge. Erheblichere Abweichungen sind die folgenden:

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von 2-Oxybensal-4-Anilin ist wesentlich — beiläufig fünfmal — kleiner. Der Grund hiervon mit ihrer wird wahrscheinlich der Umstand sein, dass die ON-Gruppe von Para-Stellung die Elektronendichte des Nitrogenatoms vermindert, so dass die den Beginn der Hydrolyse bedeutende Protonaddition schwerer vor sich geht.

Das Gleichgewicht der Hydrolyse hat sich in der Richtung der Komponenten weniger verschoben, demzufolge sind die berechneten Gleichgewichtskonstanten mit einer Größenklasse kleiner als die in bezug auf das 2-Oxybensalanilin festgestellten Werte.

Die Veränderungen der Gleichgewichtskonstante in Zusammenhang mit der Wasserkonzentration sind im Falle der beiden Gemische nicht identisch.

Die auf das 2-Oxybensal-4-Oxyanilin festgestellte Aktivierungsenergie und die Reaktionswärme ist mit beiläufig 15% höher als der Wert, der in bezug auf das 2-Oxybensalanilin festgestellt wurde.

$$E_{akt} = 7,93 \text{ kkal/mól}$$

$$\Delta H = 7,67 \text{ kkal/mól}$$