

SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, IX*

Adatok az o-hidroxi-benzál-anilin származékok hidrolízisének értelmezéséhez

Írta: NAGY PÁL

A Schiff-bázisok hidrolízise szerepet játszik számos biokémiai folyamatban, enzimatis reakcióban, így természetes, hogy széleskörűen tanulmányozták e kérdést. Több kutató foglalkozott a savkatalizált hidrolízis mechanizmusával is [1, 2, 3, 4, 5], e probléma azonban ma sem tekinthető teljesen tisztázottnak. Igen gyakoriak a különböző típusú származékoknál az egyedi eltérések és ez megnehezíti egy általánosan érvényes mechanizmus kidolgozását. Annyi azonban bizonyos, hogy a Schiff-bázisok különböző pH mellett bekövetkező hidrolízise, a pH-tól függően különböző mechanizmus szerint játszódik le.

CORDES és JENCKS [6, 7] p-Cl-benzál-anilin, valamint p-, m-, szubsztituált benzaldehid és tercier-butil-amin kondenzációjából keletkező Schiff-bázisok hidrolízisét vizsgálva megállapították, hogy lúgos pH-tartományban a reakcióképesség függetlenül a pH-tól és csak kevésbé befolyásolja azt az aldehid-komponensen lévő szubsztituens. Véleményük szerint a sebességmeghatározó folyamat az OH⁻ bekötődése a karbonil-szénatomra. Gyengén savas pH-nál a folyamat sebességét vízmolekuláknak a protonált bázishoz történő kapcsolódása határozza meg. Végül erősebben savas közegben — ahol a vizsgált vegyületek hidrolízis-sebessége a hidrogénion-koncentráció növelésével csökken —, a szerzők véleménye szerint a karbinol-amin köztitermék bomlása a sebességmeghatározó folyamat. Az elmondottakkal azonos eredményre jutottak Koehler és munkatársai [8] is, akik benzolfenonból és alifás-aminokból nyert azometinek hidrolízisét vizsgálták.

CHARETTE, BRUYNEEL és munkatársai [9,10] a p- és o-hidroxi-benzál-aminok hidrolízisét vizsgálva megállapították, hogy e vegyületek hidrolízisének pH-függése több szempontból eltér az előzőekben említettektől. Feltűnő, hogy a vizsgált vegyületeknél a semleges pH környezetében viszonylag kicsi a sebességi állandó és lényegében független a közeg pH-jától. Az o-hidrox-benzál-anilin „rendellenes” viselkedéséről számol be WILLI is közleményében [11].

Az anilingyűrűn szubsztituált o-hidroxi-benzál-anilinek hidrolízisét mi az előzőektől eltérő körülmények között tanulmányoztuk, s így remélhető, hogy adataink újabb szempontokat adnak e vegyület-csoport hidrolízis-mechanizmusának értelmezéséhez. *A vizsgálatokat különböző vízkoncentrációjú pufferolatlan etanol-víz, metanol-víz-elegyben végeztük azzal a céllal, hogy felderítsük a hidrolizáló közeg vízkoncentrációja és a hidrolízis-sebesség közötti összefüggést.* E kérdéssel eddig még nem foglalkoztak, valószínűleg azért, mert az ilyen típusú hidrolizáló elegy pH-ja, ionerőssége nem definiálható kielégítően. Tapasztalatunk szerint azonban e vizsgálati eredményekből olyan tapasztalatok nyerhetők, melyekhez a szokásos konstans vízkoncentrációjú pufferolt hidrolizáló közeg alkalmazása esetén nem lehet eljutni. *Így e vizsgálatok eredményei kiegészíthetik a pufferolt közegben nyert kísérleti adatokat.*

A hidrolízis-sebesség—összhangban a korábbi vizsgálatokkal — kinetikusan elsőrendűnek adódott, tehát a sebességi állandó az alábbi egyenlettel definiálható:

* A VIII. közlemény megjelent: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 61, 1967.

$$\frac{dx}{dt} = k_h([S]_0 - x) \quad (1)$$

ahol $[S]_0 - x$ a bázis mindenkori koncentrációját jelenti. A hidrolízis és a képződés folyamata a vizsgált vegyületeknél egyensúlyra vezet, ezért a k_h értékét a

$$k_h = \frac{2,3 x_e}{t(2[S]_0 - x_e)} \lg \frac{[S]_0 x_e + x([S]_0 - x_e)}{[S]_0 (x_e - x)} \quad (2)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol az e index az egyensúlyi koncentrációra utal.

A reakció követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk, mértük a bázisok elnyelési színeképében 440 m μ környezetében jelentkező sáv intenzitását. Miután e sáv intenzitása függ az alkalmazott oldószer vízkoncentrációjától [12], a moláris extinkciós koefficienseket a nulla időre extrapolált extinkciókból határoztuk meg.

A (2) egyenlettel számolt sebességi állandók, adott vízkoncentrációjú oldatban kielégítő egyezést mutatnak. Ezt szemlélteti az 1. táblázat.

1. táblázat

2-hiroxi-benzál-anilin-hidrolízise etanol-víz-elegyen.

$[H_2O] = 33,35$ mól/lit.

$t = 25^\circ$

t (min.)	$[S]_0 - x$ (mól/lit.)	k_h (min. $^{-1}$)
0	$2,60 \cdot 10^{-3}$	—
1,65	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
6,65	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$
11,25	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$
21,65	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
37,25	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
59,25	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
71,25	$8,30 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
86,75	$7,30 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$
∞	$6,35 \cdot 10^{-4}$	—
középpérték:		$2,23 \cdot 10^{-2}$

A különböző vízkoncentrációjú oldószer-elegyekben mért sebességi állandókat a 2. és 3. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

etanol-víz-elegy

$t = 25^\circ$

$[H_2O]$ (mól/lit.)	k_h (min. $^{-1}$)		
	2-hidroxi-benzál-anilin	2-hidroxi-benzál-4'- hidroxi-anilin	2-hidroxi-benzál-3'- hidroxi-anilin
5,56	$8,00 \cdot 10^{-4}$	—	—
11,11	$1,69 \cdot 10^{-3}$	—	$2,50 \cdot 10^{-3}$
16,68	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	—
22,22	$5,62 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$
27,80	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	—
33,35	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$
36,10	$3,40 \cdot 10^{-2}$	—	—
38,90	$4,45 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$
41,70	$6,08 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-2}$
44,40	—	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$

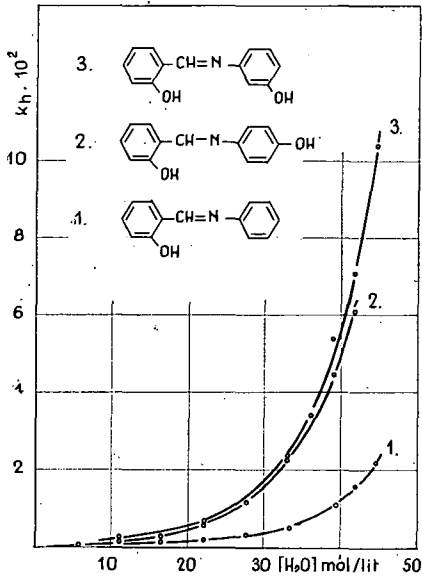
3. táblázat
metanol-víz-elegy

$t = 25^\circ$

[H ₂ O] (mól/lit.)	k_h (min. ⁻¹)	
	2-hidroxi-benzál-4'-metil-anilin	2-hidroxi-benzál-4'-metoxi-anilin
5,55	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$
11,11	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
16,68	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$
22,22	$8,56 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$
27,80	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
33,35	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
38,90	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$

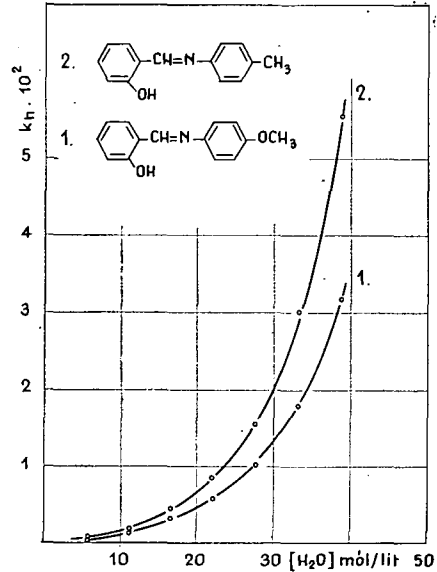
A k_h értékeknek a vízkoncentrációtól való függését az 1., 2. ábra szemlélteti. Mint látható a sebességi állandó gyorsan nő a vízkoncentráció növelésével és változásának mértéke nagyobb, mint ami a hidrolízis bruttó egyenletéből következik.

1. ábra



1. ábra. A hidrolízis sebességi állandó változása a vízkoncentráció függvényében, etanol-vizelegyenben

2. ábra



2. ábra. A hidrolízis sebességi állandó változása a vízkoncentráció függvényében, metanol-víz elegeben

Az anilinyűrűn levő szubsztituensek jelentősen befolyásolják a hidrolízis sebességét. Az erre vonatkozó adatokat tartalmazza a 4. táblázat.

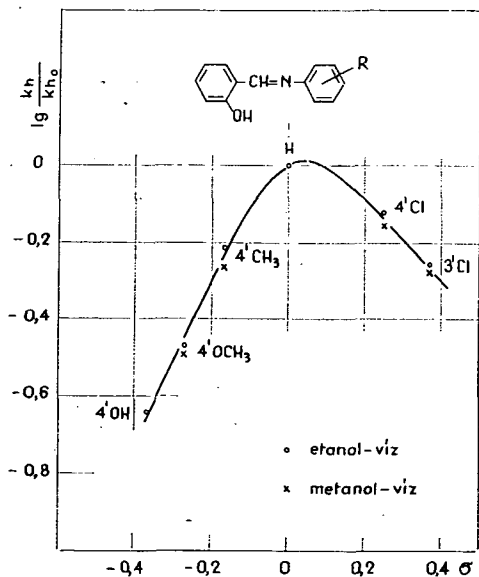
4. táblázat

[H₂O₂] = 33,35 mól/lit.

t = 25°

Vegyület	k _h (min. ⁻¹)	
	etanol-víz-elegy	metanol-víz-elegy
2-hidroxi-benzál-3'-klór-anilin	1,25 · 10 ⁻²	2,90 · 10 ⁻²
2-hidroxi-benzál-4'-klór-anilin	1,70 · 10 ⁻²	3,86 · 10 ⁻²
2-hidroxi-benzál-anilin	2,23 · 10 ⁻²	5,50 · 10 ⁻²
2-hidroxi-benzál-4'-metil-anilin	1,36 · 10 ⁻²	3,00 · 10 ⁻²
2-hidroxi-benzál-4'-metoxi-anilin	7,60 · 10 ⁻³	1,77 · 10 ⁻²
2-hidroxi-benzál-4'-hidroxi-anilin	5,10 · 10 ⁻³	—

3. ábra



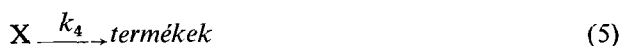
3. ábra. A hidrolízis sebesség függése az anilinyűrűn levő szubsztituensektől

A táblázat adatait a szubsztituensek σ -konstansainak függvényében a 3. ábra szemlélteti. Mint látható, etanol-víz és metanol-víz elegyben a szubsztituens-hatás lényegében azonos. Érdekes, hogy az anilinyűrűn szubsztituálatlan vegyülethez

viszonyítva mind az elektronküldő, mind az elektronszívó szubsztituensek csökkentik a hidrolízis sebességét.

A kísérleti eredmények értelmezése

CHARETTE, ill. BRUYNEEL és munkatársai vizsgálata szerint [9, 10], a p-és o-hidroxi-benzál-anilok hidrolízis-sebessége a 6—8 pH tartományban igen kicsi és csaknem független a pH-tól. A fenti szerzők ezt a pH-független hidrolízist az alábbi egyenletekkel írják le:



melyekből

$$k_h = k_{obsd} = \frac{k_2 [OH^-]}{1 + \frac{K}{[H^+]}} \quad (6)$$

Miután az általuk vizsgált vegyületeknél a K értéke 10^{-6} , ill. 10^{-5} nagyságrendű, a pH = 7 környezetében

$$k_h \sim \frac{k_2 [OH^-] [H^+]}{K} \quad (7)$$

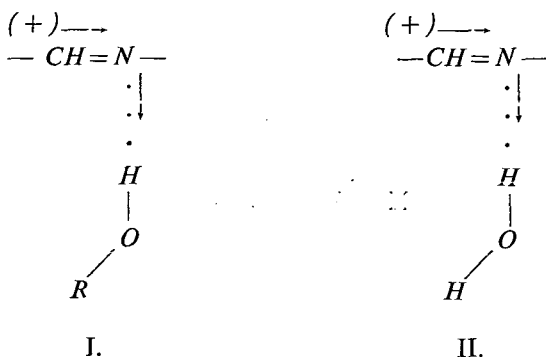
és így a mért elsőrendű sebességi állandó a fenti mechanizmusnak megfelelően, valóban közel független a pH-tól.

A (7) egyenlettel első közelítésként értelmezhetőnek látszanak a 2. és 3. táblázat adatai is. Alkohol-víz-elegyben ugyanis a vízkoncentrációtól függően — az alkohol és víz protolitikus állandója által meghatározott intervallumban —, nagymértékben változik az $[OH^-] [H^+]$ ionszorzat értéke. Így a sebességi állandó változásában etanol-víz-elegyben öt, metanol-víz-elegyben három nagyságrend változás lenne értelmezhető. Ez a gondolatmenet azonban csak közelítése lehet a problémának, mert a hidrolizáló elegy összetételétől függően K értéke is változik (feltehetően a vízkoncentráció növelésével nő), másrészt a (3) folyamat a tiszta oldószerrelegyre érvényes $[OH^-] = [H^+]$ egyenlőséget is megváltoztatja.

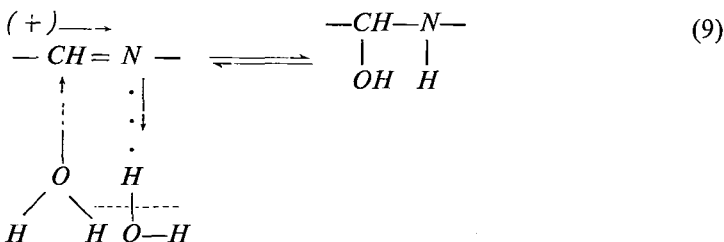
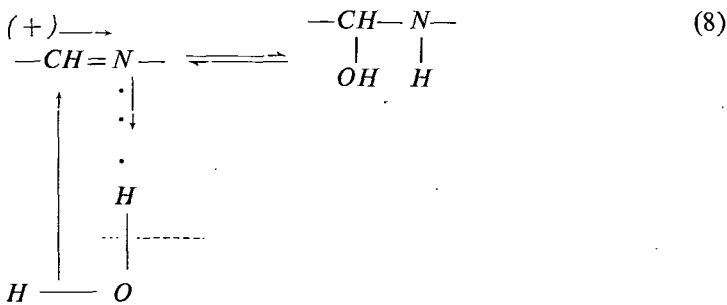
A fenti mechanizmus szerint várható, hogy a pH független tartományban kevésbé befolyásolják a hidrolízis sebességét a molekulában levő szubsztituensek. A k_2 és K értékek ugyanis azonos irányba változnak a különböző szubsztituensek hatására és így a (7) egyenlet értelmében a mért elsőrendű sebességi állandó csaknem független a szubsztituensektől. Ezt igazolják CORDES és JENCKS kísérleti eredményei is [7]. A lúgos tartományban tapasztalt pH-független hidrolízis sebessége csak kismértékben függ az aldehydkomponensen lévő szubsztituenstől és valamelyest nő, ha a szubsztituens elektronküldő. Az általunk vizsgált vegyületeknél viszont, alkohol-víz-elegyben jelentősen függ a hidrolízis-sebesség az anilingyűrűn lévő szubsztituensektől mégpedig annál kisebb k_h értéke; minél inkább elektronküldő a szubsztituens. Ezért valószínű, hogy az o- és p-hidroxi-benzál-aminek pufferolatlan alkohol-víz

elegyekben lejátszódó hidrolízisére a fenti mechanizmust némileg módosítani kell. Megjegyzendő még, hogy a tisztán aromás o-hidroxi-benzál-anilinnél — szemben az alifás aminokból képződő Schiff-bázisokkal —, a sebességiállandó-pH-görbén a 7-es pH környezetében mély minimum található a pH-független szakasz helyett [11, 13].

Véleményünk szerint a vizsgált vegyületek hidrolízise az alkalmazott pufferolatlan alkohol-víz-elegyben, hidratációs folyamatra vezethető vissza. Ismeretes, hogy megfelelő oldószerekben az azometin csoport hídkötéses kapcsolatot létesít az oldószer-molekulákkal. Így alkohol-víz-elegyben az (I) és (II) asszociátum alakulhat ki.



Feltehető, hogy a két fajta asszociátum az oldószer-elegy összetételétől függően egyensúlyi rendszert alkot [14]. A vízzel asszociált molekuláknál ezt az előegyensúlynak tekinthető folyamatot követi a hidrolízis sebességmeghatározó lépése, amely az alábbi két módon lehetséges:



A karbonil-amin köztitermék bomlásából végül a hidrolízis termékek keletkeznek.

E folyamatok megfelelnek a tapasztalt szubsztituenshatásnak, vagyis a hidrolízis sebesség annál nagyobb, minél kevésbé elektronküldő a szubsztituens, mert így nagyobb az azometin-szén-atom pozitivitása. Ha viszont a szubsztituens elektron-szívó, fokozatosan csökken a hidrolízis-sebesség, mert kisebb valószínűségű a hidkötés, majd abból a protonmegkötés az azometin-nitrogéne.

A (8), (9) alternatív lehetőség közül, a második látszik valószínűnek, mert ez a gyengén savas tartományra elfogadott

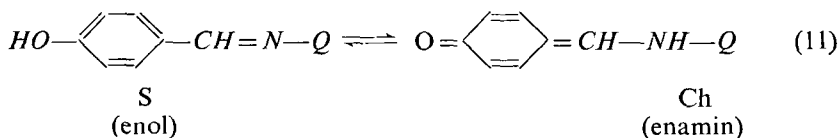


sebességmeghatározó lépés [7] folytatásaként adódik a semleges pH környezetében. Azoknál a vegyületeknél ugyanis, melyeknek kicsi a protonmegkötő képessége, vagyis a (3) folyamat egyensúlyi állandója nagy, a semleges pH közelében már csak igen kis részük van protonált formában. Miután az $[OH^-]$ is kicsi, lehetséges, hogy a vízmolekulák mind a (4), mind a (10) folyamattal szemben nagyobb valószínűséggel reagálnak a viszonylag nagy koncentrációban levő hidratált bázis molekulákkal.

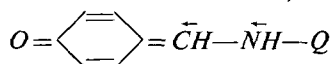
A hidratáción keresztül lejátszódó hidrolízis tehát elsősorban azokra a vegyületekre lehet érvényes, melyeknél a (3) folyamat egyensúlyi állandója nagy. Valószínű, hogy ezeknél a vegyületeknél puffertolt közegben is ezzel a mechanizmussal kell számolni a 7-es pH környezetében. A BRUYNEEL és munkatársai által vizsgált o- és p-hidroxi-benzál-aminek K értékei pl. rendellenesen nagyok, vagyis kicsi a protonmegkötő képességük [10]. Így feltehető, hogy a tapasztalt pH-független hidrolízis a (9) folyamat szerint játszódik le, miután valószínű, hogy e folyamat sebességét lényegében nem befolyásolja a közeg pH-ja (legalább is a pH=7 környezetében). Megjegyzendő, hogy ha a (9) folyamatnál külön reakciólépésként vesszük figyelembe a reakcióban résztvevő vízmolekulák disszociációját, formailag a (6) egyenlettel analóg összefüggést lehet nyerni. Így a (4) folyamat a (9) határesetként jelentkezik.

CHARETTE, ill. BRUYNEEL és munkatársai vizsgálata szerint, az o- és p-hidroxi-benzál-aminok hidrolízis sebessége a 7-es pH környezetében lényegesen kisebb mint ami a szubsztituenshatás alapján értelmezhető lenne. Az o- és p-szubsztituált benzál-2-amino-propán esetében pl. pH=7-nél a p-hidroxi-vegyület 10-szer, az o-hidroxi-vegyület 40-szer kisebb sebességgel hidrolizál, mint a megfelelő metoxi származék. A fenti szerzők e jelenséget a vegyületek kicsi protonmegkötő képességével, vagyis a (3) folyamat viszonylag nagy értékű egyensúlyi állandójával értelmezik. WILLI az o-származékok esetében intramolekuláris hidkötés kialakulásával értelmezi a jelenséget [11]. Ez azonban a p-származékok hasonló tulajdonságát nem magyarázza.

Helyesnek látszik az a feltevés, hogy a tapasztalt jelenség e vegyülettípusok molekuláinak igazolt tautomer átrendeződésével hozható kapcsolatba. Az o- és p-hidroxi származékok molekulái ugyanis — különösen poláris oldószerekben — kisebb-nagyobb mértékben kinoid formában vannak jelen [15, 16, 17, 18, 19], amely a p-hidroxi vegyületeknél az alábbi egyensúlyi folyamattal jellemezhető:

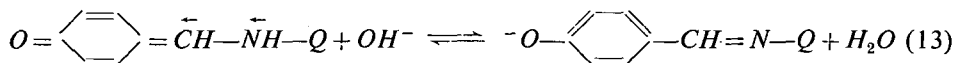
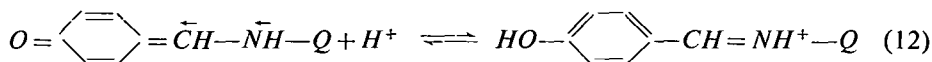


Az enamin-forma polarizációs tendenciája [20],



nem kedvező a hidrolízis szempontjából és így feltehető, hogy a hidrolízis túlnyomóan az enol-formán keresztül játszódik le. Ennek megfelelően várható, hogy azoknál a vegyületeknél, melyeknél a (11)-egyensúly jelentősen a felsőnyíl irányába tolódott, a mért elsőrendű sebességi állandó viszonylag alacsony értékű. Összhangban van e feltevéssel az a tapasztalat, hogy az alifás aminokból képződő o- ill. p-hidroxi-benzál-aniloknál lényegesen kisebb a hidrolízis sebességi állandója, mint a megfelelő metoxi-származékoknál [10], míg az anilinnél képződő hasonló Schiff-bázisok hidrolízis sebessége között pH=7 körül nincs jelentős különbség [11]. Az o- ill. p-hidroxi-benzaldehidből és alifás aminból képződő Schiff-bázisoknál ugyanis a (11) folyamat erősen a felsőnyíl irányába tolódott, míg a teljesen aromás származékoknál a molekula konjugációja gátolja a kinonforma kialakulását [16].

A (11) egyensúlyi folyamatnak a tapasztalattal megegyezésben közvetlenül csak a 7-es pH körül van számottevő hatása a mért elsőrendű sebességi állandóra, mert mind a $[H^+]$, mind az $[OH^-]$ növelésével az enamín-forma fokozatosan átalakul enol-formává az alábbi egyenletek szerint:



A nevezett vegyületek különböző pH-jú oldószerekben meghatározott elnyelési színekepei összhangban vannak a fenti megállapításokkal [10].

Azoknál a Schiff-bázisoknál, amelyek a vázolt tautomer átrendeződésre képesek, a (11) és (12) folyamat figyelembevételével a (3) disszociációs egyensúly a következő formába írható fel:



Ha a kinonforma kialakulása kedvező, a (14) ill. (12) folyamat alapján értelmezhető a K disszociációs állandó viszonylag nagy értéke is. E feltevés bizonyítására vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Kísérleti módszer

A Schiff-bázisokat a komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottuk elő. Tisztaságukat etanolból történő többszöri átkristályosítás után op. alapján ellenőriztük. A mérésekhez kétszer desztillált, minden esetben közel azonos vezetőképességű vizet használtunk. A kereskedelmi p. a. abs. alkoholt fém Na-ról desztilláltuk le. A koncentráció meghatározásokat Spektromom 201 spektrofotométerrel végeztük.

Összefoglalás

Az anilingyűrűn szubsztituált 2-hidroxi-benzál-anilinek hidrolízisét vizsgáltuk különböző vízkoncentrációjú pufferolatlan etanol-víz-elegyekben.

A mért elsőrendű sebességi állandók a vízkoncentráció emelkedésével nagymértékben nőnek. Az anilingyűrűn levő szubsztituensek a hidrolízis sebességét jelentősen

befolyásolják. A sebességi állandó annál nagyobb, minél kevésbé elektronküldő a szubsztituens. Ha azonban a szubsztituens elektronszívó, a sebességi állandó csökken a szubsztituátlan vegyülethez viszonyítva.

A kísérleti eredményeket szolvatációs kölcsönhatással és a (9) folyamattal értelmeztük, amely összhangban van a tapasztalt szubsztituenshatással.

Az o- és p-hidroxi-benzál-aminek a semleges pH körül tapasztalt rendelleneser kicsi hidrolízis sebességét a molekulák tautomer átrendeződésével hoztuk kapcsolatba. Valószínűnek látszik, hogy a kinoid (enamin) forma nem kedvező a hidrolízis szempontjából, vagyis a folyamat túlnyomóan a benzoid (enol) formán keresztül játszódik le. Ezért az alifás aminekből képződő o- és p-hidroxi-benzál-amineknél, ahol a kinoid-struktúra kialakulása kedvező, a mért elsőrendű sebességi állandó viszonylag igen kicsi. A tautomer átrendeződéssel értelmeztük e vegyületek kicsiny protonmegkötő képességét is.

IRODALOM

- [1] B. A. PORAJ-KOSIC, E. M. POZNANSZKAJA, V. SZ. SZEVCSENKO, L. A. PAVLOVA: Zs. Obsej. Himij. 17, 1774, 1947.
- [2] A. V. WILLI, R. E. ROBERTSON: Canad. J. Chem. 31, 361, 1953.
- [3] A. V. WILLI: Helv. Chim. Acta, 39, 1193, 1956.
- [4] B. KASTENING, L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN: Z. Elektrochem. 60, 130, 1956.
- [5] R. L. REEVES: J. Amer. Chem. Soc. 84, 3332, 1962.
- [6] E. H. CORDES, W. P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc. 84, 832, 1962.
- [7] E. H. CORDES, W. P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc. 85, 2843, 1963.
- [8] K. KOEHLER, W. SANDSTROM, E. H. CORDES: J. Amer. Chem. Soc. 86, 2413, 1964.
- [9] J. CHARETTE, C. DECOENE, G. FALTLHANS, Ph. TEYSSIE: Bull. Soc. Chim. Belg. 74, 518, 1965.
- [10] W. BRUYNEEL, J. CHARETTE, E. DE HOFFMANN: J. Amer. Chem. Soc. 88, 3808, 1966.
- [11] A. V. WILLI, J. F. SIMAN: Canad. J. Chem. 46, 1589, 1968.
- [12] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 185, 1961.
- [13] I. R. BELLOBONO: J. Chem. Phys. 48, 5738, 1968.
- [14] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 61, 1967.
- [15] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK: J. Amer. Chem. Soc. 86, 4283, 1964, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2407, 1966.
- [16] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 72, 108, 1966.
- [17] J. W. LEDBETTER: J. Phys. Chem. 70, 2245, 1966.
- [18] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 123, 1968
- [19] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 131, 1968
- [20] Advances in Organic Chemistry, Methods and Results V. 4. New York, 1963, p. 3.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗ – SCHIFF, IX.

К ПОНЯТИЮ ГИДРОЛИЗА О-ГИДРОКСИ-БЕНЗАЛЬ-АНИЛИН ДЕРИВАТОВ

П. Надь

Мы исследовали гидролиз 2-гидрокси-бензаль-анилинов, замещённых на анилиновом кольце в водоконцентрированных этанольных-водяных смесях, без содержания буфера. Измеренные первоочередные постоянные с увеличением водоконцентрации, в большой мере возрастают. Субституенты, находящиеся на анилиновом кольце, значительно влияют на скорость гидролиза. Скоростный постоянный тем больше чем меньше электронов посылает субституент. Однако, если субституент питается электронами, скоростной постоянный, по сравнению с незамещёнными соединениями, снижается. Результаты наблюдений мы объясняли с сольватационными взаимодействиями и с процессом (9), который согласуется с наблюдаемым влиянием субституентов.

Сравнительно небольшую гидролизную скорость o- и p-гидрокси-бензаль-аминов вокруг нейтрального pH, мы объяснили с таутомерной перестройкой молекул. Кажется вероятно, что киноидная (энаминная) форма не благоприятна с точки зрения гидролиза, т. е. процесс происходит в большей части через форму бензоида (энла). Поэтому при o- p-гидрокси-

бензаль, аминах возникающих из алифатических аминов, где образование киноид-структуры благоприятно, измеренный первоочередный скоростной постоянный относительно очень невелик. Мы объяснили таутомерной перестойкой и маленькую способность этих соединений к схватыванию протонов.

KINETISCHE UNTERSUCHUNG VON SCHIFF-BASEN IX.

Beitrag zur Deutung der Hydrolyse der o-Hydroxy-benzal-anilin-Derivate

Von

P. Nagy

Es wurde die Hydrolyse von am Anilinring substituierten 2-Hydroxy-benzal-anilinen in un-
gepufferten Aethanol-Wassergemischen verschiedener Wasserkonzentration untersucht. Die ge-
messenen estrangigen Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigender Wasserkonzentration
erheblich zu. Die am Anilinring befindlichen Substituenten sind auf die Hydrolysegeschwindig-
keit von wesentlichem Einfluss. Die Geschwindigkeitskonstante ist um so grösser, je weniger elekt-
ronensendend der Substituent ist. Ist der Substituent dagegen elektronenanziehend, so lässt die
Geschwindigkeitskonstante im Verhältnis zur unsubstituierten Verbindung nach. Verfasser erk-
lärt die Versuchsergebnisse mit einer Solvations-Wechselwirkung und mit dem Vorgang (9),
der im Einklang mit der beobachteten Substituentenwirkung steht.

Die abnormal kleine Hydrolysegeschwindigkeit der o- und p-Hydroxy-benzal-amine bei
annähernd neutralem pH wird in Beziehung zu der tautomären Umwandlung der Moleküle geb-
racht. Es dünkt wahrscheinlich, dass die Chinoid- (Enamin) Form hinsichtlich der Hydrolyse nicht
günstig ist, d. h. der Prozess sich vorwiegend über die Benzoid- (Enol) Form abspielt. Deshalb ist
bei den aus aliphatischen Aminen hervorgehenden o- und p-Hydroxy-benzal-aminen, wo die Ent-
stehung der Chinoidstruktur günstig ist, die gemessene erstrangige Geschwindigkeitskonstante
relativ sehr klein. Mit der tautomären Umordnung wird auch das geringe Protonenbindungsver-
mögen erklärt.