

Influence de la structure sur l'hydrolyse des *N*-pyrrolylméthylène-2 anilines

Aïcha Ali-Bey (1), Hasna Fatiha Loukil, Gilles Gosselin,
André Mathieu (2) et Abderrezzak Mesli*

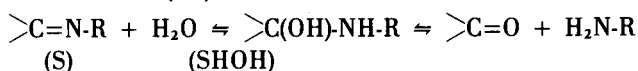
Institut des Sciences Exactes, département de chimie,
Université d'Oran Es-Senia, Algérie (Projet ONRS 75/BO31)

L'hydrolyse de la fonction imine d'une famille de bases de Schiff, dérivées du pyrrole aldéhyde-2 et d'anilines substituées ($X = \text{H}, p\text{-OCH}_3, p\text{-OC}_2\text{H}_5, p\text{-CH}_3, p\text{-Cl}, p\text{-Br}, m\text{-CN}, m\text{-NO}_2, p\text{-NO}_2$), est étudiée dans tout le domaine de $p\text{H}$. Les courbes d'hydrolyse $\log k_{\text{obs}} (\text{mn}^{-1}) = f(p\text{H})$ sont établies, en milieu hydro-méthanolique tamponné, par polarographie ou ampérométrie. L'allure des courbes obtenues aux $p\text{H} > 5$ indique que les *N*-pyrrolylméthylène-2 anilines s'hydrolysent selon le mécanisme retenu pour les *N*-benzylidènes anilines. La stabilité particulière des produits étudiés aux $p\text{H} < 5$ a permis d'obtenir des courbes d'hydrolyse complètes en milieu acide. Une excellente corrélation de Hammett ($\rho_p = +1,73$) a pu être ainsi établie sur les paliers ou maximums qui apparaissent aux fortes acidités. Cette stabilité est interprétée en considérant l'effet électrodonneur spécifique du noyau pyrrole. L'influence du paramètre structural X sur la morphologie des courbes $\log k_{\text{obs}} = f(p\text{H})$ et sur le mécanisme de l'hydrolyse de la fonction imine a pu être discutée dans tout le domaine de $p\text{H}$.

J. Heterocyclic Chem., **19**, 617 (1982).

Introduction.

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude du mécanisme de l'hydrolyse des bases de Schiff et des composés apparentés possédant une double liaison carbone-azote (3-7).



L'hydrolyse du substrat de départ (S) passe obligatoirement par la carbinolamine intermédiaire (SHOH). La décomposition de cette dernière conduit ensuite aux produits d'hydrolyse (7).

Les données de la littérature (8-22) font apparaître deux familles de composés. On a, en effet, les bases de Schiff que nous appellerons "fortes", dérivées d'amines aliphatiques, et les bases de Schiff "faibles", dérivées d'amines aromatiques.

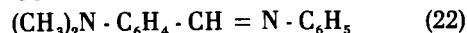
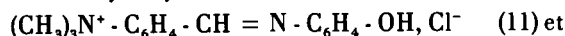
Les mécanismes actuellement admis pour les deux familles sont exposés et commentés dans les mises au point de Jencks (5) et de Bruylants et coll. (6) et les études récentes de Mesli et Tirouflet (19-22).

Ces différents travaux montrent que les deux étapes essentielles dans l'hydrolyse de la double liaison carbone-azote sont l'addition de l'eau (ou de OH^- en milieu alcalin) sur le cation iminium et la décomposition de la carbinolamine intermédiaire formée. Selon l'acidité du milieu, l'une ou l'autre d'entre elles devient l'étape déterminante avec une zone de transition qui se situe entre $p\text{H} = 2$ et $p\text{H} = 5$.

Au-dessous du $p\text{H}$ de transition, l'attaque de l'eau est rapide et la décomposition de la carbinolamine intermédiaire est l'étape déterminante. Au-dessus de ce $p\text{H}$, on observe le phénomène inverse.

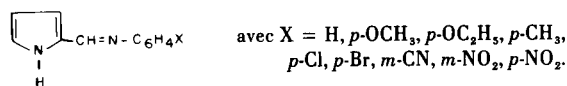
Cependant, la forte instabilité en milieu acide des bases de Schiff faibles ne permet que rarement d'obtenir des

courbes d'hydrolyse couvrant tout le domaine de $p\text{H}$.



Nous devons signaler aussi le cas de la *N*-thénylidène-2 ferrocénylamine, publié par Mesli et Tirouflet (21). La courbe est accessible dans tout le domaine de $p\text{H}$ et présente l'ensemble des accidents prévisibles. L'effet électrodonneur spécifique du radical ferrocényl est responsable de la stabilité remarquable de ce substrat en milieu acide (figure 1).

Il nous est apparu intéressant de rechercher d'autres structures qui présenteraient une telle stabilité en zone acide. Nous avons envisagé la famille des *N*-pyrrolylméthylène-2 anilines car Jones (23) a montré, au terme



d'une étude structurale, que le noyau pyrrole a un effet électrodonneur marqué. Nous disposons, avec la famille de pyrrolimines choisie, d'un azote cyclique possédant un effet électrodonneur constant pour tous les termes de la série. Les substituants X , fixés sur la moitié aniline, ont été choisis pour couvrir convenablement l'échelle des constantes de Hammett.

Avant de présenter nos propres résultats, nous devons signaler le travail de Dezelic et coll. (24) où quelques indications qualitatives sont données sur le comportement, dans l'eau, de la *N*-pyrrolylméthylène-2 aniline. Ils signalent une hydrolyse totale et rapide de ce composé en pyrrole aldéhyde-2 et aniline.

Résultats et discussion.

Notre travail a été mené, selon le schéma suivi, pour étudier l'hydrolyse des benzylidènes anilines (20).

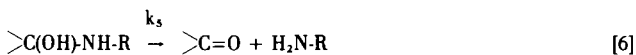
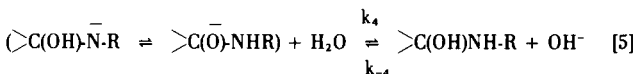
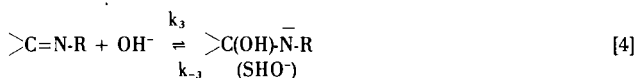
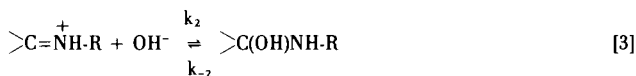
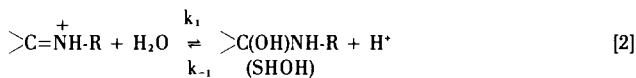
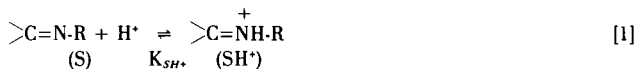
Tableau I
log k_{obs} (mn^{-1}) en fonction du pH

pH	<i>p</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>m</i> -CN	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br	H	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OC ₂ H ₅
0,65	+1,18	+1,05	+0,88	+0,34	+0,22	-0,10	-0,51	-0,58	-0,75
1,00	+1,27	+1,08	+1,01	+0,40	+0,25	-0,04	-0,50	-0,55	-0,72
1,50	+1,31	+1,11		+0,43	+0,31	-0,08	-0,47		-0,75
1,80	+1,33	+1,10	+1,08	+0,40	+0,25	-0,06	-0,48	-0,64	-0,74
2,15	+1,35	+1,15	+1,06	+0,38	+0,34	-0,04	-0,42	-0,60	-0,67
2,60	+1,30	+1,11	+1,03	+0,27	+0,30	-0,09	-0,46	-0,62	-0,69
3,10	+1,28	+1,05	+0,92	+0,22	+0,28	-0,28	-0,48	-0,57	-0,66
3,66	+1,20	+1,00	+0,71		+0,24		-0,45	-0,54	-0,62
4,00	+1,11	+0,97	+0,60	+0,10	+0,19	-0,15	-0,47	-0,60	-0,67
4,60	+0,98	+0,40	+0,41	+0,02	+0,17	-0,21	-0,48	-0,57	-0,65
5,40	+0,50	-0,14	+0,14	10,19	-0,10	-0,31	-0,52	-0,70	-0,77
6,20	-0,14	-0,76	-0,55	-0,51	-0,63	-0,55	-0,76	-0,95	-1,15
6,70	-0,62	-1,22	-1,38	-0,88	-1,03	-0,79	-1,17	-1,12	-1,52
7,20	-1,09	-1,58	-1,76	-1,21	-1,52	-1,45	-1,52	-1,67	-1,60
7,70	-1,40	-1,97	-2,13	-1,53	-1,90	-1,75	-1,85	-2,03	-1,87
8,00	-2,00	-2,08	-2,32	-1,76	-2,06	-1,92	-1,99	-2,18	-2,03
8,20	-2,12	-2,20		-1,83		-2,01	-2,02		-2,13
8,60	-2,29	-2,40	-2,37	-2,06	-2,33	-2,17	-2,16	-2,25	-2,21
9,10	-2,44	-2,59	-2,63	-2,22	-2,33	-2,27	-2,28	-2,33	-2,28
9,75	-2,68	-2,79	-2,73	-2,30	-2,48	-2,33	-2,36	-2,38	-2,36
10,90	-2,76	-2,94	-2,86	-2,54	-2,50	-2,35	-2,32	-2,41	-2,35
11,45	-2,70	-2,97	-2,90	-2,51	-2,54	-2,36	-2,36	-2,38	-2,40
12,00	-2,39	-2,90	-2,85	-2,58	-2,53	-2,40	-2,32	-2,42	-2,41
12,50	-2,02	-2,75	-2,73	-2,55	-2,50	-2,42	-2,30	-2,40	-2,39
13,28	-0,93	-2,20	-2,40	-2,50	-2,42	-2,33	-2,26	-2,35	-2,37
13,50	-0,50	-1,91	-2,14	-2,39	-2,33	-2,29	-2,28	-2,38	-2,32

Les courbes d'hydrolyse de nos composés sont reportées sur la figure 2 et les constantes de vitesse observée dans le tableau I. Le faisceau de courbes obtenu est très complet, l'hydrolyse a pu être suivie expérimentalement dans tout le domaine de pH pour tous les substrats. La morphologie des courbes, relatives aux composés porteurs de substituants électroattracteurs, est particulièrement intéressante.

Avant d'analyser nos résultats, nous allons rappeler

Tableau II
Mécanisme général d'hydrolyse



brèvement quelles sont les différentes zones rencontrées dans le graphe log $k_{obs} = f(\text{pH})$ ainsi que la nature et le mécanisme des réactions concernées. Pour systématiser la discussion, nous adoptons les sigles déjà utilisés par ailleurs (20) pour désigner ces zones (figure 1):

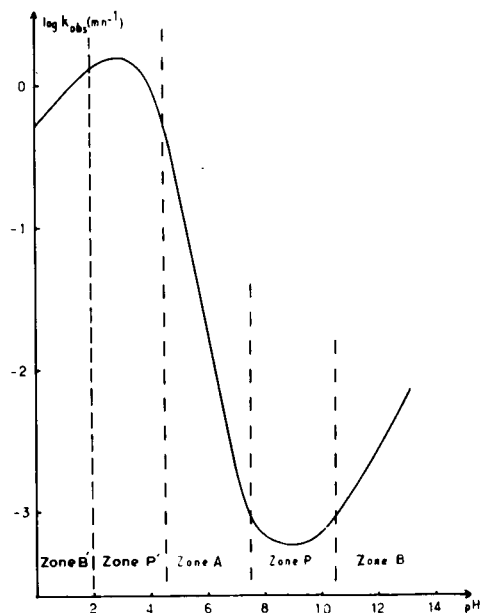
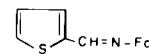


Figure 1. Courbe d'hydrolyse de
(Fc = radical ferrocényle)



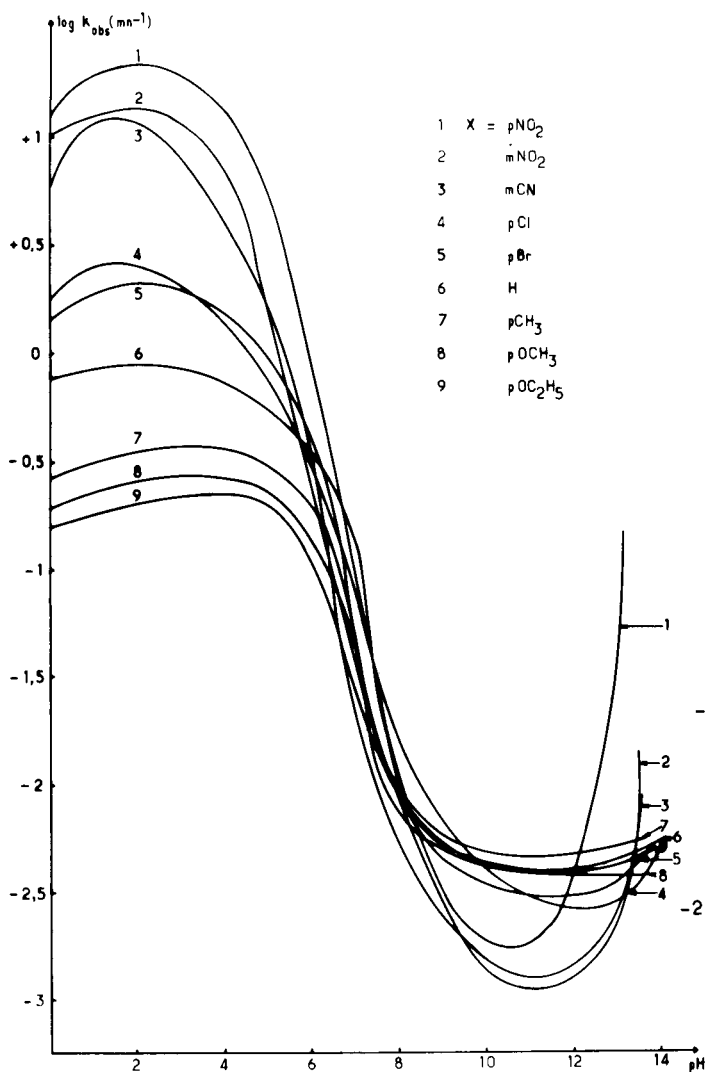


Figure 2. Courbes d'hydrolyse des *N*-pyrrolylméthylène-2 anilines.

Dans le tableau II, nous avons groupé les processus élémentaires qui interviennent dans l'hydrolyse de la fonction imine. Jusqu'à présent, les différents mécanismes proposés ne mettaient en jeu que [1], [2], [3], [4], et [6]. Nous avons ajouté l'équation [5] qui rend compte de la présence de la zone B.

Zone P: palier (ou minimum) basique.

Zone B: zone de catalyse basique spécifique.

Zone A: zone où l'attaque de l'eau sur l'imine partiellement protonée est déterminante.

Zone P': zone de palier (ou maximum) acide.

Zone B': zone où la rupture du carbinolamine est déterminante.

Dans toutes les zones de *pH*, à l'exception de la zone B, le cation iminium joue un rôle fondamental. En zone P, ce cation subit l'attaque nucléophile directe des ions hydroxydes sans l'aide des catalyseurs (6).

En zone A, l'imine protonée subit l'attaque simultanée de l'eau et des ions OH^- . La zone P' apparaît en milieu nettement acide (11), (21), (22), les pyrrolimines sont alors entièrement protonées, la vitesse d'hydrolyse devient donc indépendante du *pH*. Dans la zone B', l'étape déterminante est la rupture de la carbinolamine intermédiaire.

A partir du mécanisme proposé et en négligeant en première approximation les effets catalytiques des constituants du tampon, on peut établir les équations de vitesse dans les différentes zones de *pH*. En exceptant la zone B qui sera traitée par la suite, on obtient une équation de vitesse générale en appliquant le principe de l'état stationnaire à la concentration de l'intermédiaire SHOH.

eq 7

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_5 [\text{H}^+] + K_e k_2 k_5}{([\text{H}^+] + K_{SH}) (k_{-1} [\text{H}^+] + k_{-2} + k_5)} \quad [7]$$

où K_e est la constante d'autoprotolyse de l'eau.

Pour la zone P, en milieu basique, $[\text{H}^+]$ est très faible, donc $k_{-2} + k_5 \gg k_{-1} [\text{H}^+]$ et on peut donc écrire:

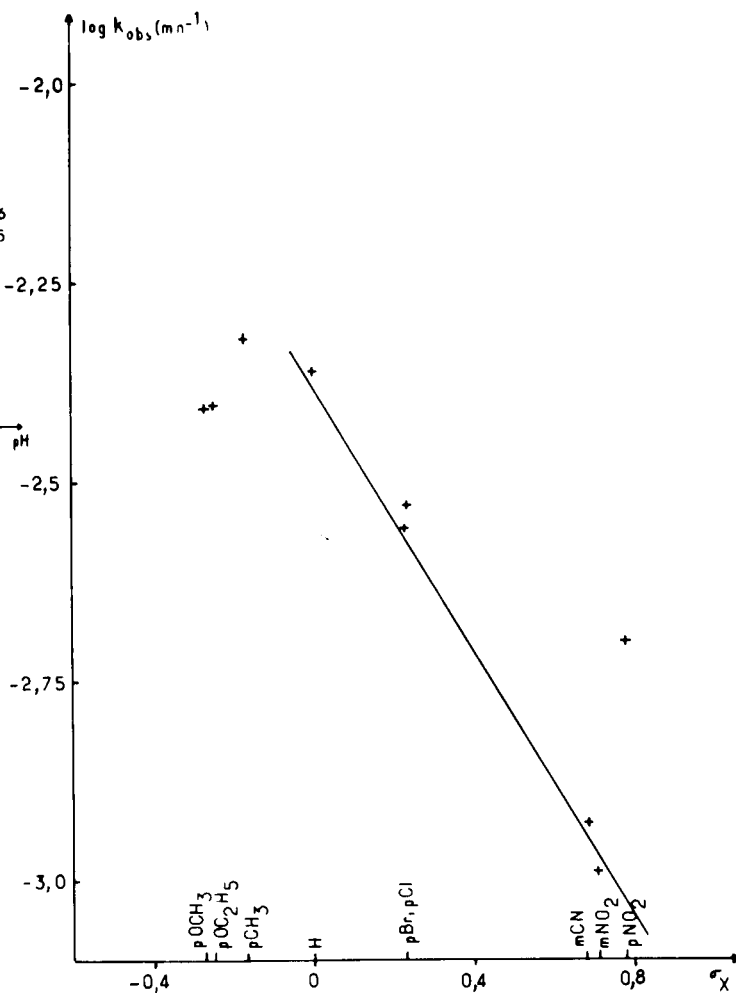


Figure 3. Corrélation de Hammett pour le minimum basique (Zone P).

eq 8

$$k_{obs} = \frac{k_2 k_3 K_s}{K_{SH^+} (k_{-2} + k_3)} \quad [8]$$

Cette équation se simplifie si l'on tient compte de la décomposition rapide de la carbinolamine.

eq 9

$$k_{obs} = \frac{k_2 K_s}{K_{SH^+}} = k_2 K_s \quad [9]$$

où K_s est la constante de basicité de l'imine.

La courbe obtenue pour la zone A peut être décrite correctement par l'équation [10] obtenue à partir de [7] en négligeant $(k_{-1} [H^+] + k_{-2})$ devant k_3 .

eq 10

$$k_{obs} = \frac{k_1 [H^+] + k_2 K_s}{[H^+] + K_{SH^+}} \quad [10]$$

Dans cette zone, les deux étapes déterminantes [2]: k_1 et [3]: k_2 opèrent simultanément avec des importances comparables.

En zone P', l'étape [3] devient négligeable devant [2] et K_{SH^+} devant $[H^+]$. On obtient alors:

$$k_{obs} = k_1 \quad [11]$$

L'hydrolyse devient alors indépendante du pH.

La zone B, obtenue aux pH élevés, correspond à une catalyse basique spécifique de la réaction. En effet, la vitesse d'hydrolyse croît, presque linéairement, avec la concentration en ions hydroxyles. Ceci a été signalé par B. Kastening (9) et E. H. Cordes (12) pour les benzylidènes anilines. Plus récemment, A. Mesli et J. Tirouflet (19-22) ont obtenu des zones B occupant tout le domaine alcalin. C'est le cas, en particulier, de la base de Schiff dérivée de la (pyridil-2) carboxaldéhyde quaternarisée à l'azote, dont la courbe d'hydrolyse est pratiquement symétrique par rapport à $pH = 7$.

Nous proposons un mécanisme en 3 étapes (équations [4], [5] et [6]) pour interpréter la zone B.

On a tout d'abord attaque de l'hydroxyle sur l'imine libre avec formation d'un anion α -carbinol amidure, susceptible de se transformer rapidement en anion α -amino alcoolate. L'attaque de l'eau conduit ensuite à la carbinolamine intermédiaire dont la rupture rapide conduit aux produits de la réaction.

L'application du principe de l'état stationnaire aux deux intermédiaires réactionnels SHO^- conduit à l'équation de vitesse [12] pour la zone B.

eq 12

$$k_{obs} = \frac{k_3 k_4 k_5 [OH^-]}{k_{-3} k_{-4} [OH^-] + k_5 (k_{-3} + k_4)} \quad [12]$$

La linéarité observée en zone B entre le log k_{obs} et le pH permet de négliger le terme en $[OH^-]$ du dénominateur, d'où:

eq 13

$$k_{obs} = \frac{k_3 k_4 [OH^-]}{k_{-3} + k_4} \quad [13]$$

Enfin, si k_{-3} est négligeable devant k_4 , on obtient:

$$k_{obs} = k_3 [OH^-] \quad [14]$$

Maintenant, si l'on considère globalement les courbes de la figure 2, on notera le déplacement du minimum basique vers les pH faibles lorsque le caractère électroattracteur du substituant augmente.

Ceci entraîne l'apparition de zones de catalyse basique importantes pour les basiques nitrées et cyanée. Par contre, les bases portant un substituant électrodonneur présentent toutes un palier important en milieu alcalin et une zone de catalyse basique très réduite.

L'effet des substituants sur la vitesse d'hydrolyse est particulièrement net aux $pH < 5$. Les courbes se placent normalement, pour les deux classes de substituants, de part et d'autre de la courbe du composé de référence. On remarque aussi l'inversion de l'influence des substituants lorsqu'on passe de la zone des paliers et minimums alcalins à la zone des paliers et maximums acides. La courbe du dérivé cyané apparaît remarquable par sa forme en S inversé.

Mais, c'est l'accessibilité aux constantes de vitesse pour les $pH < 5$ qui est la caractéristique la plus remarquable des bases pyrroliques. Les substrats porteurs de substituants X électroattracteurs présentent, sur leurs courbes, un maximum suivi d'un légère décroissance de la vitesse. Pour l'autre classe de substituants, on a des faux paliers légèrement décroissants avec le pH. Nous pensons que ces maxima et paliers correspondent au pH de transition du mécanisme de l'hydrolyse de nos composés. Pour ces pH, les pyrrolimines seraient donc entièrement protonées. Cette interprétation est confirmée par l'apparition, dès pH 7, d'une coloration jaune lorsqu'on verse la solution méthanolique incolore de la base de Schiff dans le mélange tampon aqueux acide. Cette coloration jaune disparaît complètement en fin d'hydrolyse. La présence de cations iminium en quantité suffisante serait à l'origine de l'apparition de la couleur.

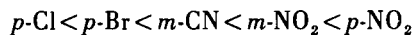
La meilleure approche pour étudier l'influence du paramètre structural sera de l'envisager dans les domaines de pH où intervient la même étape déterminante. C'est là une condition indispensable à une application correcte des corrélations d'énergie libre de Hammett. La comparaison ensuite des constantes réactionnelles ρ donnera une indication sur la sensibilité de la fonction imine à l'action des substituants (23).

Nous allons examiner successivement les différentes zones.

Zone B.

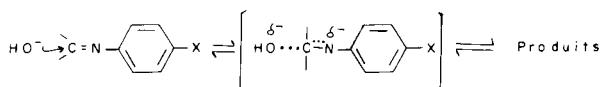
La branche de catalyse basique n'apparaît nettement

que si X est électroattracteur. Au-delà de pH 13, la constante d'hydrolyse suit la séquence



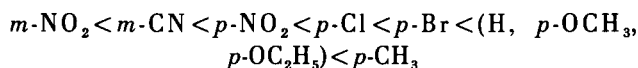
La corrélation de Hammett, tracée à pH = 13,50 en utilisant les constantes σ_{p-x}^- (26), donne une corrélation satisfaisante avec $\rho_{\bar{b}} = +1,80$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les N-benzylidènes anilines substituées sur la moitié aniline (20) (Tableau III).

L'utilisation, dans notre cas, des constantes σ_{p-x}^- est une indication qu'il existe une interaction conjuguative entre le substituant électroattracteur et la charge négative qui se développe sur l'azote fonctionnel dans l'étape déterminante.



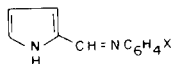
Zone P.

Les constantes de vitesse, lues aux minimums et sur les paliers P, suivent une séquence inverse de celle observée en zone B.



Cette inversion de l'effet des substituants confirme que le mécanisme qui règle la vitesse n'est pas le même qu'en zone B. Le graphe de Hammett, pour la zone P, est porté sur la figure 3. Les points correspondants aux électroattracteurs se placent correctement sur une droite de pente $\rho_p = -0,83$. L'écart observé pour le $p\text{-NO}_2$ reste du même ordre de grandeur que celui observé pour d'autres familles (25). La valeur $\rho_p = -0,83$ est très voisine de celle obtenue pour la famille II (Tableau III).

Tableau III
Constantes réactionnelles ρ

ρ	I XC ₆ H ₄ CH=NC ₆ H ₅ (20)	II C ₆ H ₅ CH=NC ₆ H ₄ X (20)	 (ce travail)
ρ_B	+0,90	+1,51	+1,80 (a)
ρ_P	-0,50	-0,88	-0,83
ρ_A	-0,50		
$\rho_{P'}$			+1,73

(a) ρ_B au lieu de ρ_B .

Pour les composés portant des substituants électrodonneurs, on note un comportement cinétique anormal: les points correspondants se placent sur un segment de droite de pente positive. En effet, les différentes constantes ρ_p , relevées dans la littérature (14,20), sont faiblement négatives ce qui est conforme à une attaque de l'ion hydroxyle sur le cation iminium. Dans l'autre alternative, où l'eau attaque l'imine libre, la constante ρ_p devrait être fortement

positive (14). Nous avons vu précédemment que la vitesse d'hydrolyse, pour la zone P, est donnée par l'équation [9].

$$k_{obs} = k_2 K_S$$

L'influence des substituants peut donc s'interpréter si l'on considère leurs effets sur k_2 et K_S simultanément.

Les groupements de plus en plus électroattracteurs favorisent la réaction nucléophile, donc augmentent k_2 mais diminuent en même temps K_S . La faible valeur négative de ρ_P indique un effet prédominant sur K_S , comme cela est clairement démontré dans les travaux de W. P. Jencks (14) et de R. L. Reeves (16) concernant la zone P.

Cependant, il est probable que la loi de vitesse est moins simple que celle que nous avons obtenue et que d'autres termes ne sont pas négligeables. Pour le composé nitré en position *para* le courbe d'hydrolyse présente un minimum très net pour pH = 10,6 et une zone B très marquée déplacée vers les pH inférieurs (figure 2). On peut penser alors que le terme de vitesse correspondant à l'attaque de OH⁻ sur l'imine non protonée a déjà une importance non négligeable, ce qui explique la forte déviation positive observée. Par contre, pour les substituants électrodonneurs, il suffit que le terme k_1 [H⁺], correspondant à l'attaque de l'eau sur l'imine protonée, soit encore significatif pour expliquer la déviation négative observée. La zone P serait donc une zone de transition où interviendrait essentiellement l'étape [3] mais aussi, selon la réactivité du composé, les étapes [2] ou [4].

Zone A.

Dans cette zone, les étapes [2] et [3] interviennent concurremment avec des importances comparables. Nous avons montré, plus haut, que la constante de vitesse observée peut être représentée, avec une bonne approximation, par l'équation [10].

Comme le montre la figure 2, il est impossible d'établir des corrélations en zone A. Un comportement similaire a été observé pour la famille II (20).

Il apparaît donc que la discussion générale, dans les zones A et P, exige la connaissance des différentes constantes k_1 , k_2 et surtout K_{SH^+} . Ces dernières n'ont pu être déterminées, dans le cadre de ce travail, car elles doivent être évaluées dans un domaine de pH où l'hydrolyse est très rapide.

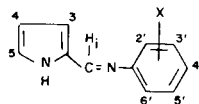
Zone P'.

Pour le palier ou maximum P', nous avons vu que l'étape lente est l'addition de l'eau sur l'imine totalement protonée. La vitesse est alors indépendante du pH:

$$k_{obs} = k_1 \quad [11]$$

Une excellente corrélation est obtenue dans cette zone (figure 4). La valeur positive $\rho_{P'} = +1,73$ obtenue correspond bien au mécanisme proposé. W. P. Jencks (11) a

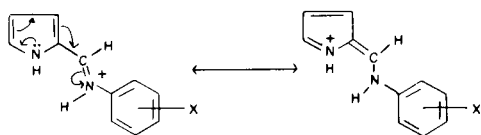
Tableau IV
Spectres de rmn



Substituant X	H ₃	H ₄	H ₅	H _i	H _{2'}	H _{3'}	H _{4'}	H _{5'}	H _{6'}	CH ₂	CH ₂
<i>p</i> -OCH ₃	7,01	6,69	6,22	8,32	7,18	6,93		6,93	7,18		3,75
<i>p</i> -OC ₂ H ₅	6,98	6,66	6,20	8,30	7,15	6,90		6,90	7,15	3,98	1,30
<i>p</i> -CH ₃	7,00	6,68	6,20	8,29		massif centré à 7,10					2,28
H	non déterminé	6,72	6,22	8,29		massif centré à 7,20					
<i>p</i> -Cl	7,06	6,74	6,24	8,30	7,19	7,37		7,37	7,19		
<i>p</i> -Br	7,06	6,74	6,22	8,29	7,19	7,51		7,51	7,13		
<i>m</i> -CN	7,08	6,77	6,23	8,36		massif centré à 7,56					
<i>m</i> -NO ₂	7,15	6,85	6,29	8,43	7,98		7,98	7,65	7,65		
<i>p</i> -NO ₂	7,15	6,85	6,27	8,37	7,37	8,22		8,22	7,37		

obtenu la même valeur pour la zone P' des *N*-benzylidènes tertio-butylamines. Il semble donc que nos composés s'hydrolysent en milieu acide comme les bases de Schiff dérivées d'amines aliphatiques.

L'accessibilité expérimentale de la zone P' peut s'expliquer en considérant l'effet électrodonneur du noyau pyrrole. L'addition de l'eau sur l'imine protonée doit être normalement ralentie. Ce groupement agira donc directement sur la vitesse en stabilisant fortement le cation iminium par délocalisation de la charge positive dans l'état initial. Il en découle une diminution du caractère ion carbonium du carbone fonctionnel:



Une action, par effet de proximité de l'azote cyclique, ne peut être retenue puisqu'un ralentissement analogue de la vitesse d'hydrolyse est observée pour la base $p(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ (20) dans laquelle l'azote sp^3 en position *para* est plus éloigné.

Notre interprétation s'appuie sur le fait que l'azote du noyau pyrrole n'est pas protoné en zone P'. En effet, le pyrrole possède un $\text{p}K$ trop faible ($\text{p}K = -3,8$) (27) pour que l'on puisse envisager sa protonation, surtout en présence de la fonction imine qui doit encore diminuer cette valeur. Une conclusion analogue a été avancée par Reeves et Smith (13) pour expliquer la stabilité de la base paradiméthylaminée précédente qui est exclusivement sous la forme iminium en milieu acide.

Il nous faut, de plus, considérer les effets additionnels dûs au substituant X présent sur la moitié aniline de nos

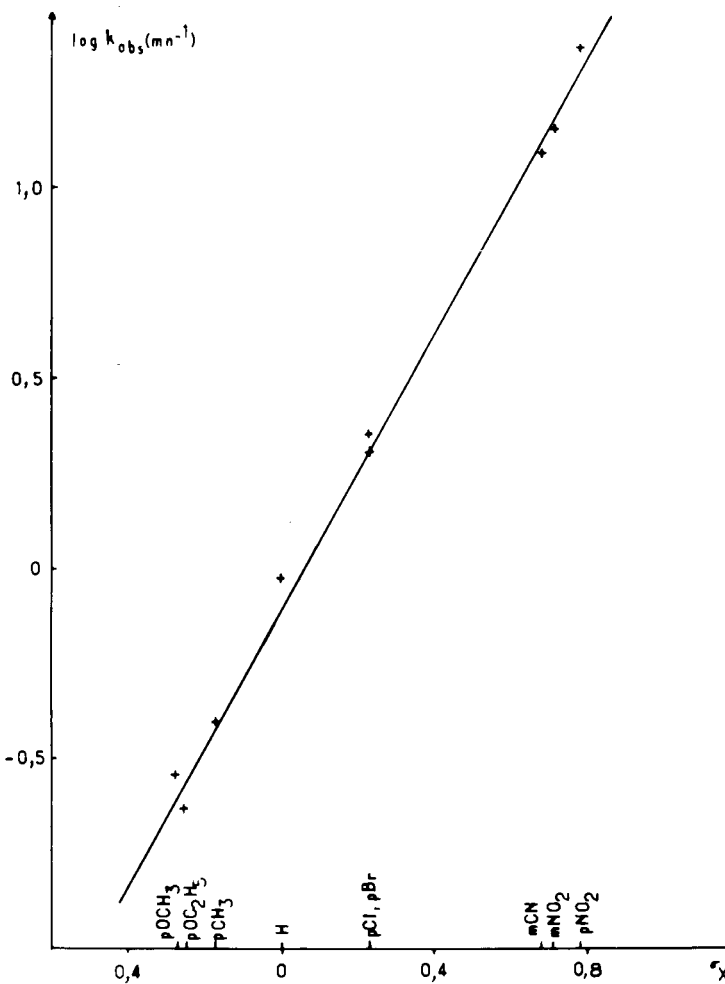


Figure 4. Corrélation de Hammett pour le maximum acide (Zone P').

molécules. Si X est électrodonneur, son effet s'ajoutera à celui de même signe du noyau pyrrole et contribuera au ralentissement de la vitesse d'hydrolyse. Il en est bien ainsi puisque les paliers P' des composés porteurs de X = $p\text{-CH}_3$, $p\text{-OCH}_3$ et $p\text{-OC}_2\text{H}_5$ se placent normalement en dessous de celui du composé de référence. On observe exactement l'inverse pour les substituants attracteurs.

Actuellement, nous déterminons les pK par une méthode de stop-flow, ce qui permettra d'achever l'étude en milieu acide.

PARTIE EXPERIMENTALE (28)

Synthèse des produits.

Les composés connus ont été préparés selon les données de la littérature. Nous précisons, uniquement, la synthèse des dérivés nitrés et cyané qui n'avaient pas encore été décrits. Nous les avons préparés selon le mode opératoire suivant: le mélange stoechiométrique de pyrrole aldéhyde-2 (0,05 mole) et d'aniline nitrée ou cyanée (0,05 mole) est chauffé à reflux dans du benzène anhydre en présence d'acide paratoluène sulfonique. On opère dans un ensemble équipé d'un séparateur Dean-Stark et on arrête l'ébullition lorsque la quantité d'eau théorique a été recueillie. Après élimination du solvant, on obtient une huile de couleur foncée qui cristallise à froid. Le composé isolé est recristallisé dans l'éthanol absolu. La pureté est vérifiée par chromatographie sur couche mince avec comme références les produits de départ: l'éluant est un mélange benzène-acétate d'éthyle (4:1, v/v).

N-Pyrrolylméthylène *m*-nitroaniline.

Ce produit est obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif, $F = 104\text{-}105^\circ$; ir (tétrachlorure de carbone): $\nu\text{ cm}^{-1}$ 1628 (C=N), 3464 (NH); uv (méthanol): max nm 265 (ϵ , 10000), 327 (ϵ , 25660).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$: C, 61,4; H, 4,18; N, 19,5. Trouvé: C, 61,6; H, 4,25; N, 19,6.

N-Pyrrolylméthylène *p*-nitroaniline.

Ce composé est isolé avec un rendement quantitatif, $F = 129\text{-}130^\circ$; ir (tétrachlorure de carbone): $\nu\text{ cm}^{-1}$ 1622 (C=N), 3464 (NH), uv (méthanol): max nm 250 (ϵ , 8000), 290 (ϵ , 7660), 365 (ϵ , 25330).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$: C, 61,4; H, 4,18; N, 19,5. Trouvé: C, 61,5; H, 4,25; N, 19,4.

N-Pyrrolylméthylène *m*-cyanoaniline.

Ce produit est obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif, $F = 99\text{-}100^\circ$; ir (tétrachlorure de carbone): $\nu\text{ cm}^{-1}$ 1623 (C=N); 3464 (NH); uv (méthanol): max nm 250 (ϵ , 6660), 294 (ϵ , 12330), 328 (ϵ , 22660).

Spectres de rmn.

Les déplacements chimiques relatifs aux différents hydrogènes sont regroupés dans le tableau 3. Le proton de la fonction imine donne un signal unique qui apparaît pour tous les composés aux environs de 8,30 ppm. La présence de groupements électroattracteurs déplace normalement ce signal vers les champs faibles. Les signaux relatifs aux protons du noyau pyrrole forment un système AMX. Le signal du proton H-3, le plus déblindé par la fonction imine, apparaît aux champs les plus faibles.

Spectres de masse.

Les produits sont introduits par l'entrée directe dans la source à une température voisine de leur point de fusion. La puissance du faisceau électronique est de 75 eV. Dans le tableau 4, nous avons indiqué, pour chaque produit étudié, les pics les plus importants et leur intensité relative. En aucun cas, nous n'avons noté la présence de pics attribuables à des impuretés. Le pic moléculaire toujours présent permet de confirmer la formule brute du produit.

Mesures cinétiques.

Le protocole des mesures cinétiques a été décrit dans un mémoire précédent (20). La polarographie ou l'ampérométrie sont utilisées comme méthodes analytiques pour suivre les réactions. Les polarogrammes ont été relevés sur un polarographe Tacussel PRG-2 équipé de la cellule CPR thermostaté à $25,0 \pm 0,1^\circ$.

La solution à polarographier est obtenue en mélangeant dans la cellule deux solutions préalablement dégazées séparément avec de l'azote R: une solution fraîchement préparée d'imine dans le méthanol anhydre et une solution hydrométhanolique renfermant le tampon, le sel de fond (chlorure de potassium) et le suppresseur de pics (gélatine). Les tampons utilisés sont ceux de Britton Robinson (29) pour $1,81 < pH < 11,98$. Pour les $pH < 1,81$, on utilise HCl, pour $pH > 11,98$, c'est NaOH qui est utilisé.

Tableau V
Spectres de masse

Substituant X	Pic moléculaire	Pics principaux
$p\text{-OCH}_3$	200 (96%)	199 (100%) 185 (62%) 156 (18%)
$p\text{-OC}_2\text{H}_5$	214 (67%)	185(100%) 213 (43%)
$p\text{CH}_3$	184 (45%)	183 (100%) 91 (28%) 65 (24%)
H	170 (43%)	169 (100%) 77 (32%) 115 (8%) 142 (4%)
$p\text{-Cl}$	204 (100%) 206 (42%)	205 (46%) 168 (19%) 11 (15%) 75 (15%)
$p\text{-Br}$	248 (45%) 250 (45%)	249 (100%) 247 (98%) 168 (45%) 157 (16%) 155 (16%)
$m\text{-CN}$	195 (25%)	194 (100%) 102 (14%) 141 (6%)
$m\text{-NO}_2$	215 (100%)	216 (77%) 178 (77%) 66 (75%) 92 (68%) 138 (59%)
$p\text{-NO}_2$	215 (60%)	214 (100%) 168 (96%)

Le mélange réactionnel utilisé a la composition suivante: imine: 10^{-4} Ml^{-1} ; méthanol: 30% (v/v); chlorure de potassium: $0,09\text{ Ml}^{-1}$; gélatine: 0,009% en poids.

Les mesures de pH sont faites à la température de travail avant et après les essais. L'écart entre les deux mesures n'a jamais dépassé 0,05 unité de pH .

Les constantes cinétiques expérimentales k_{obs} (mn^{-1}) ont été déterminées par calcul sur ordinateur (IBM 1130) avec utilisation de la méthode des moindres carrés.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) Ce travail constitue la thèse de l'un de nous (melle A. Ali-Bey), soutenue en juin 1977 devant la Faculté des Sciences de l'Université d'Alger. Nous tenons à remercier M. le Professeur J. Tirouflet et M. le Professeur G. Lamaty pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu apporter à ce travail.

(2) Adresse actuelle: Laboratoire de chimie analytique et organique appliquée, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France.

(3) R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **63** 689 (1963).

(4) W. P. Jencks, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2**, 63 (1964).

(5) W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw Hill, New York, 1969, p 490.

(6) A. Bruylants et E. Feytmans de Medicis, "The Chemistry of functional groups: the chemistry of the carbon-nitrogen double bond", S. Patai, Interscience, London, 1970.

(7) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, deuxième édition, 1969, p 1008.

(8) A. V. Willi et R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **31**, 361 (1953).

(9) B. Kastening, L. Holleck et G. A. Melkonian, *Z. Electrochem.*, **60**, 130 (1956).

- (10) A. V. Willi, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1193 (1956).
 (11) R. L. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3332 (1962).
 (12) E. H. Cordes et W. P. Jencks, *ibid.*, **84**, 832 (1962).
 (13) R. L. Reeves et W. P. Smith, *ibid.*, **85**, 824 (1963).
 (14) E. H. Cordes et W. P. Jencks, *ibid.*, **85**, 2843 (1963).
 (15) K. Kohler, W. A. Sandstrom et E. H. Cordes, *ibid.*, **86**, 2413 (1964).
 (16) R. L. Reeves, *J. Org. Chem.*, **30**, 3129 (1965).
 (17) W. Bruyneel, J. J. Charette et E. de Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3808 (1966).
 (18) J. Hine, J. C. Craig, J. G. Underwood et F. V. Via, *ibid.*, **92**, 5194 (1970).
 (19) A. Mesli, *Bull. Soc. Chim. France*, 2129 (1974).
 (20) A. Mesli, *ibid.*, 1745 (1975).
 (21) A. Mesli et J. Tirouflet, *ibid.*, 1753 (1975).
 (22) A. Mesli et J. Tirouflet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 838 (1968).
 (23) R. A. Jones, *Aust. J. Chem.*, **17**, 894 (1964).
 (24) M. Dezelic, A. Lackovic et M. Trkovnik, *Croat. Chem. Acta*, **32**, 31 (1960).
 (25) P. Sykes, "The Search for Organic Reactions Pathways", Longman, 1974, p 169.
 (26) P. R. Wells, "Linear Free Energy Relationships", Academic Press, 1968, p 8.
 (27) A. Albert et E. P. Serjeant, "The determination of ionisation constants", Chapman and Hall, 1971, p 82.

(28) Les points de fusion sont mesurés en tubes capillaires au moyen d'un appareil Callenkamp et ne sont pas corrigés. Les spectres uv sont enregistrés sur Perkin-Elmer 402 ou SAFAS 1700, les spectres ir sur Perkin-Elmer 457, les spectres de masse sur Perkin-Elmer-Hitachi RMU 6M, les spectres de rmn sur Varian HA-100 avec le TMS comme référence interne.

(29) H. T. S. Britton, "Hydrogen Ions", Vol 1, Chapman and Hall, 1955, p 365.

(30) R. H. Kayser et R. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3379 (1977).

English Summary.

Hydrolysis of the imine function of a series of Schiff bases derived from pyrrole-2-carboxaldehyde and substituted anilines (X = H, *p*-OCH₃, *p*-OC₂H₅, *p*-CH₃, *p*-Cl, *p*-Br, *m*-CN, *m*-NO₂, *p*-NO₂) was studied in all of the pH ranges. The hydrolysis curves $\log k_{obs} (mn^{-1}) = f(pH)$ were established in buffered aqueous methanol by polarography or amperometry. The shapes of the curves obtained for $pH > 5$ indicates that *N*-pyrrolylmethylene-2 anilines hydrolyse according to the same mechanism as *N*-benzylidene anilines. The particular stability of these products for $pH < 5$ permits one to obtain complete hydrolysis curves in acid media. A very good Hammett correlation ($\rho_p = +1,73$) has been established from the maxima which appear for strong acidity. This stability is interpreted as due to the specific electron-donating effect of the pyrrole nucleus.

The influence of the structural parameter X on the morphology of the curves $\log k_{obs} = f(pH)$ and on the hydrolysis mechanism of the imine function is discussed in all of the pH ranges.