

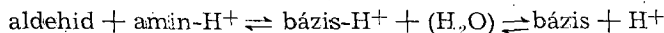
# SCHIFF-BÁZISOK HIDROLIZISÉNEK VIZSGÁLATA

## I. BENZÁLANILIN HIDROLIZISE KÜLÖNBÖZŐ VIZKONCENTRÁCIÓJÚ ETANOL-VÍZ OLDÓSZERELEGYBEN

Írta: NAGY PÁL és HIRES JÓZSEF

### Bevezetés

Előző közleményünkben áttekintettük azokat a feltételezett részletreakciókat, amelyek a Schiff-bázisok hidrolizismechanizmusának értelmezésére alkalmasak [1]. Hidrogénionkoncentráció mérése alapján megállapítottuk, hogy a Schiff-bázisok hidrolizisének egyensúlyi rendszerrel kell számolni. Benzál-p-anizidin savas oldatát — melyben el nem hidrolizált Schiff-bázis nem lehetett jelen — nátriumacetáttal titráltuk addig a pH értékig, míg a benzál-p-anizidin ismét meg nem jelent csapadék formájában. Az így mért hidrogénionkoncentráció függött a Schiff-bázis koncentrációjától, azért az alábbi egyensúlyt tételeztük fel:



A feltételezett egyensúlyra — vizes közegben — bizonyos mennyiségi megállapításokat is tettünk, azonban a későbbi vizsgálataink azt mutatták, hogy az alkalmazott módszer kizárólag tájékozódó jellegű vizsgálatokra alkalmas. A hidrolízis sebességének valamint a feltételezett egyensúly követésére az elektrometriás módszernél alkalmasabbnak mutatkozott az oldatok optikai sűrűségének mérése.

Jelen dolgozatunkban a benzálanilin hidrolízisével foglalkozunk. Hidrolizáló közegként különböző vízkoncentrációjú etanol-víz oldószerkeletet alkalmaztunk. A hidrolízis sebességének és az egyensúlyi viszonyoknak a vízkoncentrációtól való függését eddig még nem vizsgálták. Willi és Robertson [3], [4] konstans vízkoncentráció és konstans ionerősség mellett, pufferolt és nem pufferolt közegben a hidrolízis sebessége és a hidrogénionkoncentráció közötti összefüggést vizsgálták. Megállapították, hogy a mért sebességi állandók és a pufferolt hidrolizáló közeg hidrogénionkoncentrációja között csak szűk intervallumban állapítható meg lineáris összefüggés, a következő egyenlet szerint:

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

Nem pufferolt közegben végzett vizsgálatok alapján Willi a következő összefüggést állapítja meg a sebességi állandó és a hidrogénionkoncentráció között:

$$k = \frac{k_0 [H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_2}{K + [H^+]}$$

A hidrolízis sebességének ezen utóbbi egyenlet szerinti értelmezésénél feltehető, hogy a hidrolízis folyamán intermedier etanolamin képződik, mely egyensúlyi rendszert alkot az oldatban lévő Schiff-bázissal. Az előbbiekkkel lényegében azonos megállapítást tettek Kastening, Holleck és Melkonian, akik polarografikus mérések alapján követték a hidrolízist [2].

### Kísérleti rész

A méréseket szobahőmérsékleten 20 C°-on végeztük, olyan etanol-víz oldószerkeletben, melyben a víz koncentrációja 0—27,8 mol/lit. között változott. A bemért benzalanilin mennyisége 10<sup>-4</sup> mol/lit. nagyságrendű volt. A hidrolízis követésére az elegy elnyelési szímképének változását használtuk fel. Az extinció meghatározását Beckman DU spektrofotométerrel végeztük, d=1 cm és 0,1 cm rétegvastagság mellett, kvarcküvetéket alkalmazva. A Beer-féle törvény szerint egy elegy fényelnyelése additíve tevődik össze az egyes komponensek fényelnyeléséből:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i \quad (1)$$

A Beer-féle összefüggés érvényességét ellenőriztük és az optikai denzitást mérve, a koncentrációkat a következő összefüggés alapján számoltuk ki:

$$a \varepsilon = c \varepsilon_1 + (a - c) \varepsilon_2 \quad (2)$$

hol *a*: benzalanilin kezdeti koncentrációja, *c*: a benzalanilin mindenkori koncentrációja, (*a*−*c*): a komponensek (anilin + benzaldehid) koncentrációja az oldatban,  $\varepsilon$ : az elegy,  $\varepsilon_1$ : a benzalanilin és  $\varepsilon_2$ : a komponensek (anilin + benzaldehid) együttes extinciója. A benzalanilin és a komponensek (anilin + benzaldehid) koncentrációjának követésére a  $\lambda = 284 \text{ m}\mu$  hullámhossznál végzett mérés látszott legalkalmasabbnak. A benzalanilin specifikus moláris extinciókoefficiensét az abs. etanolban, a komponensek moláris extinciókoefficiensét a hidrolízishez használt oldószerkeletben mért optikai denzitásból számoltuk ki (az utóbbiak extinciója függ a vízkoncentrációtól). A hidrolizáló oldat vízkoncentrációja minimálisan 3,10<sup>2</sup>-szer nagyobb volt, mint a bemért benzalanilin koncentrációja, így a sebességi állandót megadó reakciósebességi egyenlet monomolekulásnak vehető:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (3)$$

Mérési adatainkat és a (3) egyenlet alapján számolt sebességi állandókat az I—V. táblázat tünteti fel.

Benzálanilin hidrolízisének sebessége különböző vízkoncentrációjú etanol-víz oldószerkegelyben 20 C°-on

I. Táblázat

Benzálanilin koncentrációja (a):  $9,62 \cdot 10^{-4}$  mol/lit.  
Vízkoncentráció: 0,278 mol/lit.

Idő óra	$a-x$ mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	$k$
0	0,000962	—	—
21,53	0,000934	0,0128	0,001375
99,70	0,000872	0,0426	0,000983
172,95	0,000847	0,05 3	0,000736
337,95	0,000771	0,0961	0,000655
637,95	0,000657	0,1666	0,000568
1198,28	0,000521	0,2663	0,000512

II. Táblázat

Benzálanilin koncentrációja (a):  $9,26 \cdot 10^{-4}$  mol/lit.  
Vízkoncentráció: 1,11 mol/lit.

Idő óra	$a-x$ mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	$k$
0	0,000926	—	—
21,30	0,000861	0,0316	0,00342
99,50	0,000727	0,1051	0,00243
172,25	0,000645	0,1570	0,00210
337,25	0,000488	0,2762	0,00189
795,25	0,000227	0,6106	0,00177
1083,25	0,000224	0,6163	0,00131

tovább nem változott

III. Táblázat

Benzálanilin koncentrációja (a):  $8,61 \cdot 10^{-4}$  mol/lit.  
Vízkoncentráció: 2,78 mol/lit.

Idő óra	$a-x$ mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	$k$
0	0,000861	—	—
8,60	0,000790	0,0374	0,01001
30,60	0,000635	0,1322	0,00994
54,30	0,000495	0,2404	0,01020
78,30	0,000396	0,3373	0,00991
114,60	0,000284	0,4817	0,00969
162,70	0,000188	0,6608	0,00934
282,70	0,000110	0,8936	0,00726
329,70	0,000088	0,9905	0,00692
379,70	0,000070	1,0899	0,00661

tovább nem változott

IV. Táblázat  
Benzálanilin koncentrációja (a):  $9,26 \cdot 10^{-4}$  mol/lit.  
Vízkoncentráció: 11,1 mol/lit.

Idő óra	$a-x$ mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	$k$
0	0,000926	—	—
1,83	0,000775	0,0773	0,0973
3,78	0,000630	0,1672	0,1018
5,60	0,000512	0,2573	0,1056
20,85	0,000124	0,8732	0,0914
92,85	0,000297	1,4938	(0,0370)

tovább nem változott

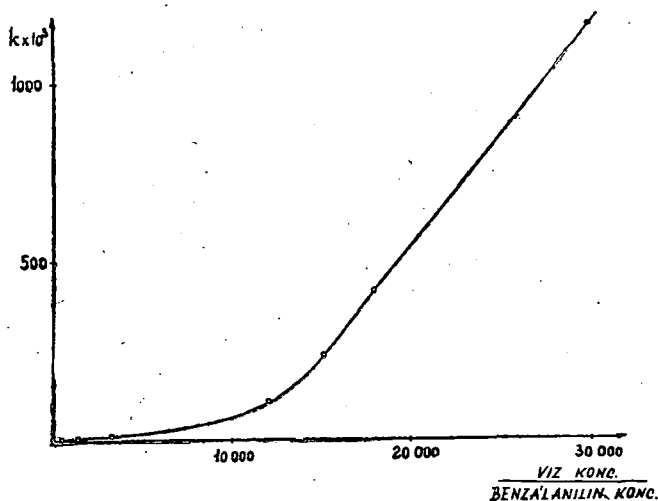
középtérték: 0,1003

V. Táblázat  
Benzálanilin koncentrációja:  $9,26 \cdot 10^{-4}$  mol/lit.  
Vízkoncentráció: 27,80 mol/lit.

Idő óra	$a-x$ mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	$k$
0	0,0009 6	—	—
0,196	0,000740	0,0974	1,143
0,313	0,000648	0,1550	1,140
0,463	0,000536	0,2374	1,180
0,680	0,000421	0,3423	1,159
0,797	0,000362	0,4079	1,179
0,967	0,000297	0,4938	1,176
1,467	0,000169	0,7387	1,160
37,—	0,000021	1,6434	1,023

tovább nem változott

középtérték: 1,162



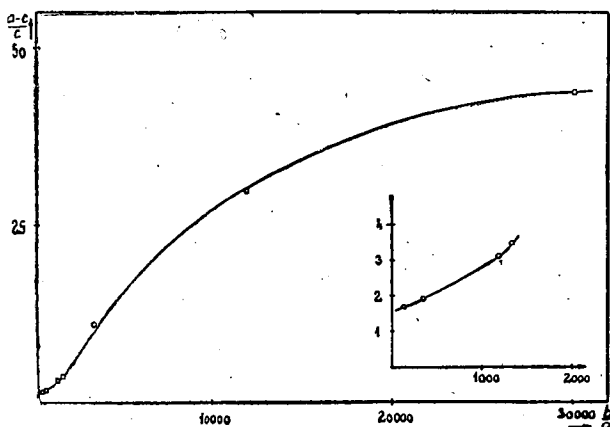
1. ábra

Az I—V. táblázat adatai azt mutatják, hogy a vízkoncentráció emelkedésével a hidrolízis sebessége növekszik. Alacsony vízkoncentrációnál (I—III. táblázat) a sebességi állandók csökkenő tendenciát mutatnak a hidrolízis előre haladásával. Magasabb vízkoncentrációnál (IV—V. táblázat) a sebességi állandók praktikusán konstansnak tekinthetők. Ugyancsak konstansnak adódtak a sebességi állandók 13,90 mol/lit. ( $k = 0,236$ ), 16,66 mol/lit. ( $k = 0,414$ ), 22,22 mol/lit. ( $k = 0,890$ ) vízkoncentrációnál is, melyeknek részletes mérési adatait nem tüntetjük fel táblázatosan. A sebességi állandóknak a vízkoncentrációtól való függését az 1. ábra tünteti fel. Az I—III. táblázat adataiból a legelső sebességi állandó értékeket, míg a többi esetekben a középértékeket vettük figyelembe.

A vizsgált vízkoncentrációk mellett sehol sem tapasztaltunk 100%-os hidrolízist. Feltételezésünk szerint egyensúlyi rendszer alakult ki, amely magasabb vízkoncentrációnál nagymértékben, alacsonyabb vízkoncentrációnál kevésbé tolódik el a hidrolízis termékek (benzaldehyd + anilin) irányába. A VI. táblázatban az egyensúlyi koncentrációkat tüntettük fel, a hidrolizáló közeg különböző vízkoncentrációja mellett.

VI. Táblázat

Sorszám	Vízkonc. (b) mol/lit.	B. anilin kezdeti konc. (a) mol/lit.	B. anilin egyensúlyi konc. (c) mol/lit.	$\frac{a-c}{c}$	$\frac{b}{a}$
1	0,111	0,000840	0,000314	1,675	132
2	0,278	0,000840	0,000288	1,920	331
3	1,11	0,000926	0,000224	3,135	1198
4	1,11	0,000840	0,000190	3,450	1321
5	2,78	0,000861	0,000070	11,300	3230
6	11,10	0,000926	0,0000297	30,200	11980
7	27,80	0,000926	0,0000210	43,10	30000



2. ábra

Figyelembevéve a VI. táblázat utolsó két oszlopának adatait, az egyensúlyi koncentráció és a vízkoncentráció közötti összefüggés szemléletesen látható a 2. ábra grafikonján.

Megállapítható, hogy a hidrolízis mértéke kezdetben gyorsan növekszik a molsúlynyi benzalanilinre eső vízmennyiséggel és az utóbbinak végtelen naggyá kell nőni ahhoz, hogy teljes hidrolízis következzen be.

A fentiekkel azonos körülmények között néhány kísérletet végeztünk arra vonatkozóan, hogy az előzőekben ismertetett egyensúlyi állapot vajon elérhető-e akkor is, ha a hidrolízis termékekből vagyis anilinból és benzaldehidből indulunk ki. Vizsgálataink azt mutatják, hogy a benzalanilin képződése a különböző vízkoncentrációjú etanol-víz oldószerkegyben szintén egyensúlyhoz vezet.

Dolgozatunkban beszámoltunk a benzalanilin hidrolízisére vonatkozó eddigi vizsgálatainkról. A benzalanilin-származékok hasonló körülmények között lejátszódó hidrolízisének tanulmányozása folyamatban van. Tapasztalatainkról, valamint elegendő kísérleti adat birtokában azok értékeléséről és magyarázatáról később számolunk be.

#### IRODALOM

- [1] Hires, J., Nagy, P.: Ped. Főisk. Évkönyv, Szeged, 265, 1959.
- [2] Kastening, B., Holleck, L.: Melonian G. A.: Z. El. Chem. 60, 130, 1956.
- [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

##### 1. ГИДРОЛИЗ БЕНЗАЛЬАНИЛИНА В РАСТВОРИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ЭТАНОЛА С ВОДОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ВОДЫ

*П. Надь и И. Хиреш*

Авторы исследовали гидролиз бензальанилина в растворительной смеси этанола с водой, в которой концентрация воды изменялась между 0—27,80 мол/литр. Они установили, что при таких обстоятельствах гидролиз не достигает 100%; по всей вероятности образуется равновесная система. При высшей концентрации воды — когда равновесие сильно отодвинуто в сторону компонентов (анилин + бензальдегид) — скорость гидролиза повышается в линейной пропорциональности с концентрацией воды. Для контроля хода гидролиза использовались изменения спектра поглощения.

INVESTIGATION OF HYDROLYSIS OF SOME SCHIFF-BASES  
1. *Hydrolysis of benzalanilin in the mixture ethanol-water in which the concentration of water is various*

P. NAGY and J. HIRES

The hydrolysis of benzalanilin was in such ethanol-water solvent-mixture examined, in which the concentration of water changed between 0—27,28 mol/lit. It has observed that in the examined cases the hydrolysis does not perform till 100%; it is possible that an equilibrium system forms. With a higher waterconcentration where the exqilibrium is pushed strongly in the direction of the components (anilin + benzaldehyd) — the rate of the hydrolysis is increasing linearly with the waterconcentration. To follow the hydrolysis we used the change of the absorption spectra.