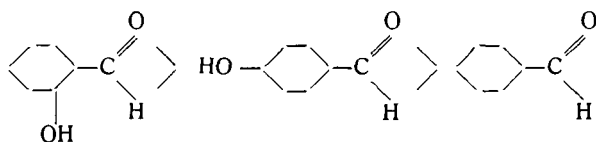


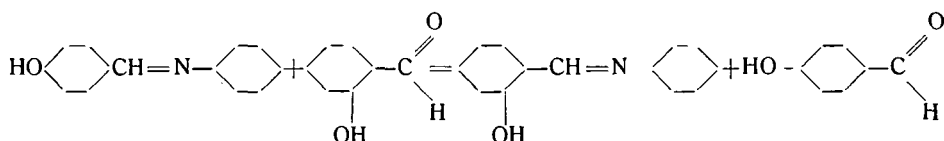
BENZÁLANILIN ÉS SZALICILALDEHID EGYMÁSRAHATÁSÁNAK KINETIKAI VIZSGÁLATA ETANOLOS OLDATBAN

Írta: NAGY PÁL

Előző közleményemben [1] beszámoltam azokról a tapasztalatokról, melyeket aromás Schiff-bázisok és aldehidek oldatban bekövetkező kölcsönhatásának preparatív vizsgálatával nyertem. Megállapítottam néhány vizsgált Schiff-bázisnál abszolút oldószeres közegben, hogy az aldehid-komponens, bizonyos törvényszerűség szerint, az oldatban levő más aldehiddel kicserélődik. A keletkező új azometint preparatív módon azonosítottam. Az aldehid komponens cserélhetősége alapján megállapítottam, hogy a vizsgált aldehidek anilinhez mutatott affinitása a következő sorban csökken:



A csere folyamán szabaddá váló eredeti aldehid-komponenst az új Schiff-bázis mellett, az alábbi folyamatnál preparatív módszerrel azonosítottam.



az o-oxi-benzalanilintől frakcionált kristályosítással 116—117°-on olvadó anyagot különítettem el, amely p-oxi-benzaldehyddel keverve (op: 116°), olvadáspont -depressziót nem mutat.

Azoknál a folyamatoknál, ahol az eredeti aldehid-komponens benzaldehid, a csere lejátszódása után, annak jelenlétét preparatív módszerrel nem sikerült kimutatni. Megjegyzendő, hogy csak olyan módszereket alkalmaztam, melyek a csere lejátszódását nem befolyásolták. Jelen dolgozatomban azokat a kísérleti eredményeket tárgyalom, melyeket benzalanilin és szalicilaldehid egymásrahatásának kinetikai vizsgálatával nyertem. E vizsgálatok az aldehidcsere mechanizmusának felderítését szolgálták.

Kísérleti eredmények

A vizsgálatokhoz, melyeket 25°-on végeztem, $1,54 \cdot 10^{-2}$ — $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. koncentrációjú abs. etanosz szalicilaldehid, illetve benzánilin oldatot használtam. A reakció követésére, figyelembevée a keletkező o-oxi-benzánilin etanosz oldatának színekében 430—440 m μ -nál megjelenő elősávot [2], *Pulfrich* fotométert alkalmaztam. A fotométer küvettatartóját úgy alakítottam át, hogy olyan lezárható dob-küvertákat lehessen alkalmazni a méréshez, melyből az egész reakció folyamán nem kell az anyagot átönteni. Ez az eredmények reprodukálhatóságát nagyban elősegítette. A mérésekhez S43-as szűrőt használtam és a reakciósebességi állandót a bruttó reakciónak megfelelően bimolekulás sebességi egyenlettel próbáltam számolni. Miután a reagáló anyagok kezdeti koncentrációja egyenlő volt a

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (1)$$

összefüggést használtam. Az így kapott eredményeket az 1. táblázatban tüntettem fel.

1. táblázat

[Benzánilin] = [szalicilaldehid] = $a = 7,60 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.
 $t = 25^\circ C$

Idő (perc)	x mol/lit.	$\frac{x}{a(a-x)}$	k
965	$1,270 \cdot 10^{-3}$	26,40	$2,735 \cdot 10^{-2}$
1490	2,000 „	47,00	3,150 „
2550	3,130 „	92,20	3,610 „
2955	3,495 „	112,00	3,790 „
3815	4,110 „	154,80	4,055 „
4205	4,280 „	169,80	4,040 „
5325	4,930 „	242,80	4,560 „
6945	5,475 „	339,00	4,880 „
9935	5,910 „	460,00	4,630 „
∞	5,920 „		

Mint a táblázat adataiból látható, a folyamat bimolekulás sebességi egyenlettel nem írható le, ami azt jelenti, hogy a cserélődési reakció nem a bruttó reakciónak megfelelően, hanem közbeeső lépéseken keresztül folyik le. Különböző kezdeti koncentrációjú oldatokkal végezve a vizsgálatot, megállapítható, hogy a reakció felezési ideje független a kiindulási koncentrációktól. Észерint a csere sebességét meghatározó folyamatnak monomolekulásnak kell lennie. A 2. és 3. táblázatban ekvimoláris benzánilin és szalicilaldehid mérési adatait tüntettem fel úgy, hogy a sebességi állandókat a

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

képlettel számoltam. Az x az o-oxi-benzánilin, $a-x$ a szalicilaldehid mindenkor i koncentrációját jelenti, amely feltehetően kevésbé tér el a benzánilin koncentrációjától.

2. táblázat

$$[\text{Benzánilin}] = [\text{szalicilaldehid}] = a = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit.}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

Idő (perc)	x mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	k
285	$4,425 \cdot 10^{-4}$	0,0128	$1,032 \cdot 10^{-4}$
1550	$3,880 \cdot 10^{-3}$	0,1274	1,893
2850	6,525 „	0,2435	1,964 „
3485	7,575 „	0,2993	1,975 „
4310	8,820 „	0,3769	2,012 „
4835	9,060 „	0,3936	1,874 „
5960	$1,01710^{-2}$	0,4800	1,852 „
7415	1,074 „	0,5327	1,662 „
9125	1,146 „	0,6091	1,535 „
∞	1,160 „		

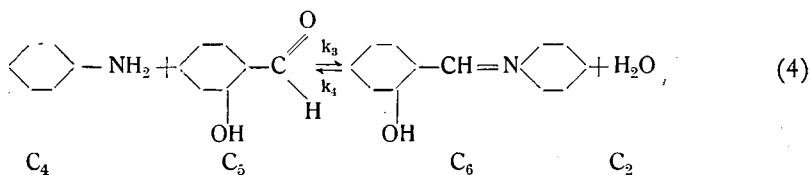
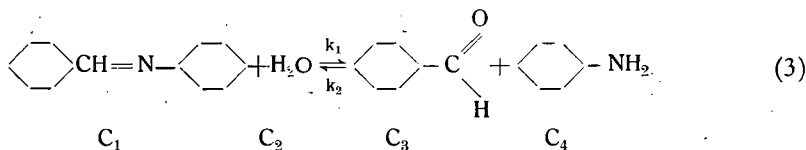
3. táblázat

$$[\text{Benzánilin}] = [\text{szalicilaldehid}] = a = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

Idő (perc)	x mol/lit.	$\log \frac{a}{a-x}$	k
965	$1,270 \cdot 10^{-3}$	0,0792	$1,885 \cdot 10^{-4}$
1490	2,000 „	0,1326	2,050 „
2550	3,130 „	0,2304	2,080 „
2955	3,495 „	0,2676	2,110 „
3815	4,110 „	0,3385	2,040 „
4205	4,280 „	0,3598	1,945 „
5325	4,930 „	0,4541	1,960 „
6945	5,475 „	0,5533	1,840 „
9935	5,910 „	0,6532	1,510 „
∞	5,920 „		

A táblázat adataiból látható, hogy a felezési idő a koncentrációtól ugyan független, de a sebességi állandók ennek ellenére is változnak. Kezdetben emelkednek, majd egy maximális érték elérése után fokozatosan csökkennek, s végül egyensúlyra vezet a reakció. Azonos időkhöz azonban, a kiindulási koncentrációtól függetlenül közel azonos k értékek tartoznak. A sebességi állandók ezen változását kapcsolatba hozva a hidrolízis vizsgálatoknál szerzett tapasztalatokkal [3] a vizsgált folyamatra a következő reakciómechanizmust tételtem fel:



a (3) folyamat megindulásához szükséges kismennyiségű víz, a szokásos módon készített abs. oldószerekben mindig megtalálható. Az is lehetséges, hogy a kristályos Schiff-bázis felületén a készítés, illetve a tárolás alatt, kismennyiségű víz adszorbtíve megkötődik s ez elég lehet a folyamat lejátszódásához. Ha ugyanis a k_3 elég nagy, a vízkoncentráció a reakció folyamán nem változik. Így a k_1 -re monomolekulás sebességi egyenlettel állandót kell kapni, s valószínűleg ez határozza meg az egész folyamat sebességét. A 2. és 3. táblázatban közölt sebességi állandóknak a maximum utáni csökkenését a k_2 -nek, illetve a k_4 -nek megfelelő folyamat okozhatja, viszonylagos nagyságuktól függően. Ezen feltételezéseket a következő kísérletekkel próbáltam igazolni. Ekvimoláris szalicilaldehid és anilin reakciójából, abs. etanolos közegben meghatároztam a k_3 értékét. A sebességállandók kiszámítására az (1) képletet használtam és az eredményeket a 4. táblázatban tüntettem fel.

4. táblázat

$$[\text{Szalicilaldehid}] = [\text{anilin}] = a = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit.}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

Idő (perc)	x mol/lit.	$\frac{x}{a(a-x)}$	k_3
46,95	$2,100 \cdot 10^{-3}$	10,25	0,218
63,38	2,690 „	13,72	0,217
87,02	3,440 „	18,70	0,215
112,78	4,290 „	25,10	0,223
157,58	5,525 „	36,40	(0,231)
195,58	6,100 „	42,60	0,218
255,58	7,140 „	56,10	0,220
317,78	8,020 „	70,50	0,221
386,78	8,700 „	84,30	0,217
1246,78	$1,240 \cdot 10^{-2}$	268,50	0,216
1866,78	1,330 „	411,50	0,220
3126,78	1,400 „	648,—	(0,207)
∞	1,410 „		
		Közéérték:	0,2185

Mint látható a k_3 mintegy ezerszerese a 2. és a 3. táblázatban közölt k értéknek, s így az o-oxi-benzálanilin komponenseiből való keletkezése nem lehet a cserélési reakció sebesség-meghatározó folyamata. A 4. táblázatból az is látható, hogy a k értékek csökkenését nem okozhatja a k_4 -nek megfelelő reakció, mert ellenkező esetben a k_3 -nak is csökkenő tendenciát kellene mutatnia. A fentiek alapján várható, hogy ha a szalicilaldehid megfelelő feleslege mellett folyik le a cserélési reakció, akkor a k_2 -nek megfelelő folyamat hatása lecsökken s így a monomolekulás egyenlettel számított értékeknek a reakció kezdetétől eltekintve állandónak kell lennie. Ezen elgondolást a kísérleti adatok igazolták. Az 5. és 6. táblázatban benzálanilin és főlös szalicilaldehid reakciójának mérési adatait tüntettem fel. A sebességi állandókat a (2) képlettel számoltam. Miután a feleslegesben levő szalicilaldehid miatt a szabad anilin koncentrációjának igen kicsinek kell lenni, az $a-x$ egyenlőnek vehető a benzálanilin mindenkori koncentrációjával.

5. táblázat

$$[\text{Benzálanilin}] = a = 7,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$$

$$[\text{Szalicilaldehid}] = 1,385 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit.}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

Idő (perc)	mol/lit. x	$\log \frac{a}{a-x}$	k
975	$1,320 \cdot 10^{-3}$	0,0813	$(1,218 \cdot 10^{-4})$
1470	2,130 „	0,1402	2,190 „
2550	3,260 „	0,2395	2,160 „
3930	4,410 „	0,3692	2,160 „
5250	5,155 „	0,4807	2,105 „
6705	5,850 „	0,6190	2,120 „
8160	6,315 „	0,7451	2,100 „
9870	6,755 „	0,9112	2,125 „
∞	7,020 „		
Középérték:			$2,137 \cdot 10^{-4}$

6. táblázat

$$[\text{Benzálanilin}] = a = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit.}$$

$$[\text{Szalicilaldehid}] = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit.}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

Idő (perc)	mol/lit. x	$\log \frac{a}{a-x}$	k
975	$6,600 \cdot 10^{-4}$	0,0817	$(1,930 \cdot 10^{-4})$
1470	$1,032 \cdot 10^{-3}$	0,1358	2,125 „
2550	1,580 „	0,2297	2,070 „
3930	2,175 „	0,3617	2,115 „
5250	2,600 „	0,4885	2,140 „
6705	2,920 „	0,6170	2,115 „
8160	3,160 „	0,7444	2,105 „
9870	3,380 „	0,9133	2,130 „
∞	3,630 „		
Középérték:			$2,114 \cdot 10^{-4}$

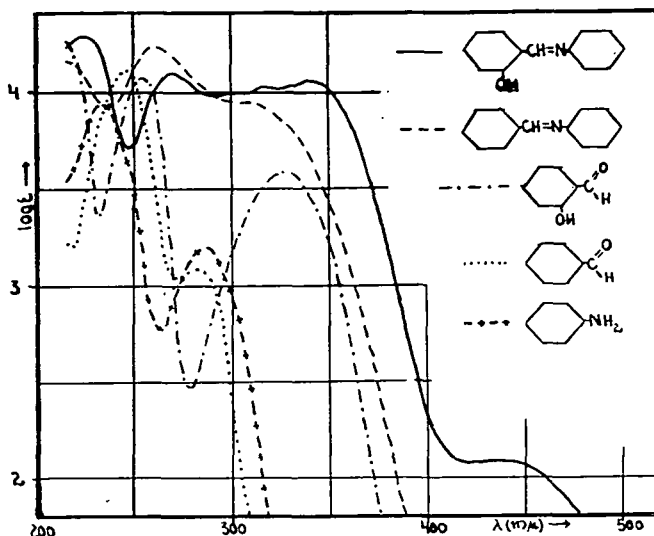
Mint látható a k értékek szalicilaldehid felesleg mellett állandók és csak kevésbé térnek el a 2. és 3. táblázat maximális értékétől. Ennek alapján megállapítható, hogy a monomolekulás egyenlettel számított sebességi állandók függetlenek a szalicilaldehid koncentrációjától. Ez csak akkor lehetséges, ha

$$k \approx k_1$$

Az egyenlőség annál inkább fennáll, minél kisebb a szabad anilin koncentrációja, ami nyilvánvalóan a szalicilaldehid felesleg függvénye.

A cserélési reakció ezen mechanizmusa szerint, a szalicilaldehidet és benzálanilint tartalmazó etanolos oldatban öt anyagnak kell jelen lenni. Ennek közvetlen igazolására Beckman D U spektrofotométerrel külön-külön meghatároztam a benzálanilin, o-oxi-benzálanilin, benzaldehid, szalicilaldehid és anilin

elnyelési színeképét, abs. etanolban. (1. ábra). Meghatároztam továbbá a cserélési reakcióelegy elnyelési görbéjét is, az egyensúlyi helyzet elérése után. Az o-oxi-benzálanilin koncentrációja a 430 m μ -nál mért extinkció alapján közvetlenül kiszámítható, miután ezen hullámhossznál a többi anyagnak nincs el-



1. ábra

nyelése. A szalicilaldehyd kezdeti koncentrációjából levonva az így kapott értéket, a szalicilaldehyd egyensúlyi koncentrációját nyerjük. A 320-tól 400 m μ -ig terjedő intervallumban az o-oxi-benzálanilinnek, szalicilaldehydnek és a benzálanilinnek van elnyelése. Ismerve az előző kettő koncentrációját, a mért extinkciókból a benzálaniliné is meghatározható. Az anilin és benzaldehyd koncentrációja e három adat ismeretében kiszámítható. Ha a benzálanilin kezdeti koncentrációja a , akkor az (3), (4) egyenletből következően

$$C_3 = a - C_1$$

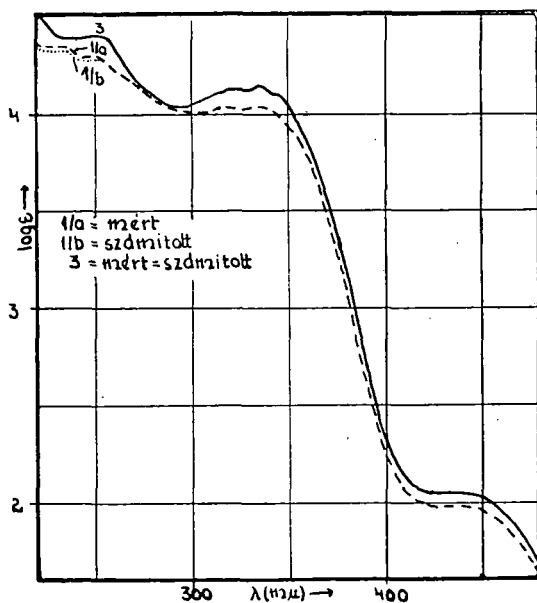
$$C_4 = C_3 - C_6$$

Az így számított értékeket három különböző kezdeti koncentrációjú elegyre a 7. táblázatban tüntettem fel.

7. táblázat

Sor-szám	koncentráció mol/liter	C_1	C_3	C_4	C_5	C_6
1.	kezdeti	$1,54 \cdot 10^{-2}$	—	—	$1,54 \cdot 10^{-2}$	—
	egyensúlyi	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,194 \cdot 10^{-2}$
2.	kezdeti	$7,70 \cdot 10^{-3}$	—	—	$7,70 \cdot 10^{-3}$	—
	egyensúlyi	1,41 „	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	1,76 „	$5,94 \cdot 10^{-3}$
3.	kezdeti	$7,70 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1,385 \cdot 10^{-2}$	—
	egyensúlyi	$5,71 \cdot 10^{-4}$	$7,13 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^{-3}$

Ezen adatok felhasználásával kiszámítottam az elegyek teljes elnyelési görbéit és azokat a kísérletileg meghatározott értékekkel együtt, a 2. ábrán tüntettem fel. A közölt adatokat a benzalanilin kezdeti koncentrációjára vonatkoztattam és a görbék számozása a 7. táblázat sorszámával azonos. Mint látható, a számított és mért elnyelési görbék egyezése kielégítő, így a cserélési reakció mechanizmusa ilyen szempontból is bizonyítottnak tekinthető.



2. ábra

A (3) és (4) folyamatra, figyelembevéve hogy a vízkoncentráció praktikusán konstans, a hidrolízisre vonatkozó egyensúlyi állandók a következő formában írhatók fel:

$$K_1 = \frac{C_3 C_4}{C_1}$$

$$K_2 = \frac{C_4 C_5}{C_6}$$

A 7. táblázat adataiból K_1 -re és K_2 -re a 8. táblázatban látható értékek adódnak.

8. táblázat

Sorszám	K_1	K_2
1.	$1,425 \cdot 10^{-3}$	$1,043 \cdot 10^{-4}$
2.	1,561 „	1,037 „
3.	1,361 „	1,060 „

O-oxi-benzalanilin abs. etanolos oldatában a K_2 -re $9,92 \cdot 10^{-5}$ értéket határoztam meg, ami jól egyezik a fenti értékekkel. A 4. táblázatban található egyensúlyi koncentrációból, ettől némileg eltérő érték — $1,198 \cdot 10^{-4}$ — számítható, azonban figyelembe kell venni, hogy a Schiff-bázis képződésénél víz keletkezett, amely kissé eltolta az egyensúlyi helyzetet.

A fentiek alapján a benzalanilin és szalicilaldehid reakciójának mechanizmusa bizonyítottan tekinthető és megállapítható, hogy a tárgyalt folyamatnak általános jelenségnek kell lenni a Schiff-bázisok körében, melyet a gyakorlati felhasználásánál is figyelembe kell venni. Az aldehid csere mértékét, az egyensúlyi állandók egymáshoz viszonyított nagysága dönti el.

Összefoglalás

Megvizsgáltam a benzalanilin és szalicilaldehid egymásrahatásának mechanizmusát és a következőket állapítottam meg:

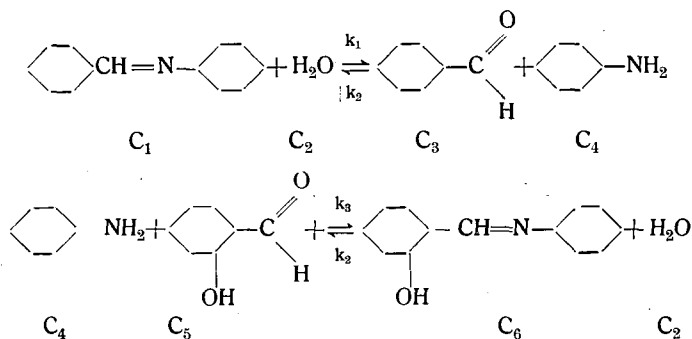
1. A folyamatot a bruttóreakciónak megfelelően bimolekulás sebességi egyenlettel nem lehet leírni.
2. A reakció a benzalanilin hidrolíziséből, majd az anilin és szalicilaldehid egyesüléséből tevődik össze.
3. A sebesség-meghatározó folyamat a benzalanilin hidrolízise és miután a vízkoncentráció a reakció alatt nem változik, a folyamat monomolekulás sebességi egyenlettel írható le.
4. A meghatározott hidrolízis egyensúlyi állandók jól egyeznek a más módon nyert értékekkel.

- [1] NAGY, P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 205, 1960.
 [2] HIRES, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 4, 122, 1958.
 [3] NAGY, P.; HIRES, J.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 211, 1960.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
 БЕНЗАЛАНИЛИНА И САЛИЦИЛЬНОГО АЛЬДЕГИДА В ЭТАНОЛЬНОМ
 РАСТВОРЕ

П. НАДЬ

В своей предыдущей работе автор установил, что в растворе, даже в абсолютном, нескольких исследованных баз Шиффа, альдегидный компонент базы может обменяться на другой, присутствующий в растворе альдегид. Для раскрытия механизма реакции автор исследовал реакцию бензаланилина и салицильного альдегида в абс. этанольном растворе. применением кинетического и спектроскопического методов он установил, что обмен осуществляется следующим образом.



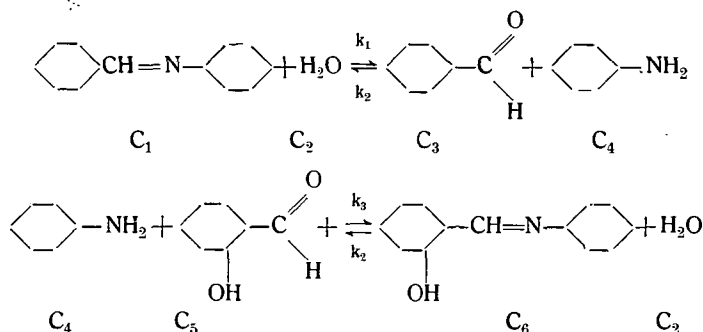
Процесс разрешается следами воды, находящимися в растворителе, и так как k_3 относительно большой, концентрация воды постоянна. Таким образом реакция дает мономолекулярной скоростной формулой постоянную, которая практически равняется k_1 . Величина равновесных постоянных процесса видна на табл. 8. Можно установить, что изложенный процесс вообще возможен у баз Шиффа, и что мера обмена определяется взаимной величиной равновесных постоянных.

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DES GEGENSEITIGEN
AUF EINANDERWIRKENS VON BENZALANILIN UND SALIZYLALDEHYD
IN ETANOL-LÖSUNG

Von

P. NAGY

In meiner vorigen Mitteilung [1] habe ich festgestellt, daß der Aldehyd-Komponent der Base sich auch in der Lösung mit abs. Lösungsmittel bei einigen untersuchten Schiffbasen zu einem anderen, in der Lösung gegenwärtigen Aldehyd austauschen kann. Um den Mechanismus der Reaktion aufzudecken, habe ich die Reaktion von Benzalanilin und Salizylaldehyd in abs. Etanol-Lösung untersucht. Mit Hilfe der kinetischen und spektroskopischen Methode konnte ich feststellen, daß der Austauschprozeß folgendermaßen verläuft:



Der Prozeß wird durch die vorhandenen Wasserspuren in Gang gesetzt, und da k_3 verhältnismäßig groß ist, ist die Wasserkonzentration konstant. Die Reaktion ergibt eine Konstante, wenn die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung angewendet wird. Die Konstante ist praktisch gleich k_1 . Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten des Prozesses sind auf der Tabelle 8 zu sehen.

Es kann festgestellt werden, daß der beschriebene Prozeß bei den Schiffbasen im allgemeinen möglich ist, und daß das Ausmaß des Austausches dadurch bestimmt wird, in welchem Verhältnis die Größe der Gleichgewichtskonstanten zu einander steht.