

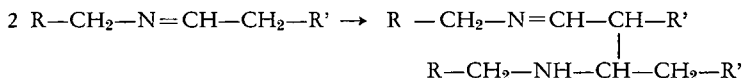
## SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, V:

### 2-oxi-benzal-anilin savkatalizált képződése abs. etanolban

Írta: NAGY PÁL

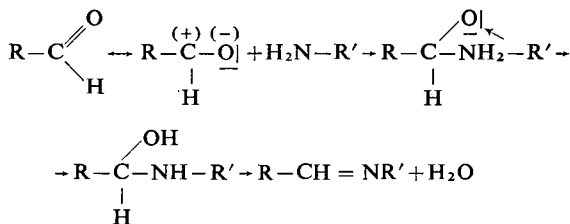
Karbonil vegyületek és aminok kondenzációs reakcióit kinetikailag még kevésbé vizsgálták. Ennek egyik oka, hogy a folyamat során keletkező termék sok esetben nehezen határozható meg a kiindulási anyagok mellett, másrészt többféle reakciótermék keletkezhet, illetve sokszor a primér termékek polimerizációja is lejátszódhat. Így formaldehidet és ammoniát. vizes közegben összehozva, mint ismeretes hexametiléntetramin keletkezik. A magasabb szénatomszámú aldehidek ammoniával úgynevezett aldehydammoniat adnak. Alifás aldehidek és alifás aminok egymásra hatásakor általában SCHIFF-bázisok keletkeznek, lúgos közegben azonban alkilol-aminek képződnek, melyek amin felesleg esetén újabb molekula aminnal reagálhatnak [1, 2].

Az alifás SCHIFF-bázisok állás közben, vagy fény, illetve hő hatására könnyen polimerizálódhatnak [3, 4]. A dimerizáció a következő módon lehetséges:



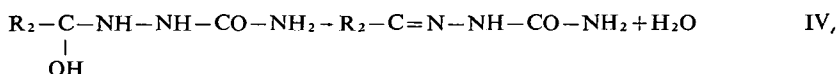
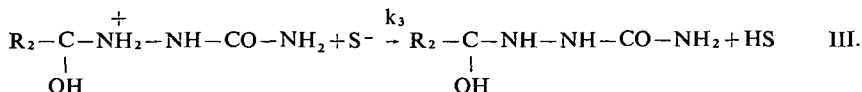
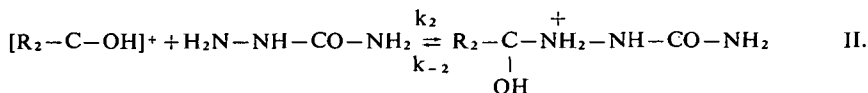
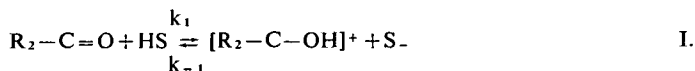
Aromás aminek alifás aldehidekkel SCHIFF-bázisokat adnak, melyek szintén könnyen polimerizálódhatnak. Formaldehid és anilin, illetve származékai között lejátszódó savkatalizált reakció kinetikáját OGATA és munkatársai tanulmányozták [5]. A folyamat pseudo-elsőrendű sebességi egyenlettel írható le, amely az általuk feltételezett reakciómechanizmussal értelmezhető. Aromás aldehidek alifás aminekkel szintén SCHIFF-bázisokat képeznek.

Alifás, illetve félig alifás SCHIFF-bázisokkal szemben, az aromás aldehidek és aromás aminok kondenzációjából keletkező SCHIFF-bázisok általában igen stabilok. A kondenzációs szerves oldószerekben legtöbbször könnyen végbemegy és savak katalizálják a folyamatot. KRESZE és munkatársai tanulmányozták néhány aromás SCHIFF-bázis képződésének kinetikáját, különböző módszerekkel [6, 7, 8]. Így p-nitro-benzaldehyd és p-dimetil-amino-anilin reakciójának sebességét pufferolt közegben, fotometrikan mértek, benzaldehyd és anilin reakcióját dipólmomentum mérés, az  $\alpha$ -fenin-etil-amin és p-klór-benzaldehyd reakcióját optikai forgatóképesség mérés segítségével követték. Vizsgálataik alapján feltételezik, hogy a katalízátlan reakció a következő mechanizmus szerint játszódik le:



A folyamatot a karbonil csoport indítja meg, amely az oxigén nagy elektronaffinitása miatt, már alapállapotban is jelentékenyen polarizálódik. A pozitívvá vált szénatomhoz az amin nitrogénje kötetlen elektronpárjával datíve beköt, majd proton vándorlással és végül víz-vestéssel stabilizálódik a képződmény.

A SCHIFF-bázisok savkatalizált képződésére KRESZE és munkatársai a szemikarbazonok képződésére javasolt alábbi mechanizmust alkalmazzák:



Miután a IV. lépés valószínűleg igen gyors, a folyamat jellemzésére az alábbi sebességi egyenletek írhatók fel:

$$V_1 = k_1[R_2CO][HS] \quad I'$$

$$V_2 = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [R_2CO][NH_2-NH-CO-NH_2] \frac{[HS]}{[S^-]} \quad II'$$

$$V_3 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} k_3 [R_2CO][NH_2-NH-CO-NH_2][HS] \quad III.$$

A fenti szerzők szerint a SCHIFF-bázisokra a III. egyenlet alkalmazható, azonban p-nitrobenzaldehyd és p-dimetil-amino-anilin képződésénél a másodrend szerint számolt sebességi állandó vizsgálataik szerint, a következőképpen függ az alkalmazott puffer koncentrációjától:

$$k_2 = 0,9 + 1,7 \frac{[HS]}{[S^-]}$$

Ezen összefüggés a II' egyenlettel értelmezhető.

$\alpha$ -fenil-etil-amin és p-klór-benzaldehyd reakcióját neutrális oldószerekben vizsgálták a nevezett szerzők és megállapították, hogy alkoholokban nagyságrendileg magasabbak a sebességi állandók, mint más oldószerekben. Ezt úgy értelmezik, hogy az alkohol mint savkatalizátor szerepel a folyamatban. A sebességi állandó és az oldószer dielektromosállandója között, nem tudtak megállapítani összefüggést.

Jelen dolgozatomban a 2-oxi-benzál-anilin képződésének vizsgálata alapján, a savkatalizált reakció mechanizmusához kívánok további adatokat szolgáltatni. A mérésekhez ecetsavat és benzoetsavat alkalmaztam katalizátorként.

### Kísérleti eredmények

A reakció követésére — mint a hidrolízis vizsgálatánál [9] — a SCHIFF-bázis elnyelési színeképében jelentkező elősáv intenzitásának mérését használtam fel. A 2-oxi-benzál-anilin alkoholos oldatának színeképében egy viszonylag alacsony-intenzitású sáv található, melynél a 436 m $\mu$ -nál mért moláris extinkciós

koeficiens értéke 120. Miután a szalicilaldehidnek és az anilinnak e hullámhossznál számottevő elnyelése nincs, a mért extinkcióból a reakcióban keletkező SCHIFF-bázis koncentrációja közvetlenül kiszámítható. Extinkció mérésre BECKMAN DU spektrofotométert alkalmaztam.

A sebességi állandók kiszámítására KRESZE és munkatársainak vizsgálata alapján másodrendnek megfelelő egyenletet alkalmaztam, s miután a reagáló anyagok koncentrációi egyenlők voltak, a

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a_0(a_0 - x)}$$

képletrel számoltam. Az 1. táblázatban abs. etanolban, katalizátor nélkül lejátszódó reakció sebességi állandóit tüntettem fel.

1. táblázat

[sz. ald.]<sub>0</sub> = [anilin]<sub>0</sub> = 1 · 10<sup>-2</sup> mól/lit. t = 25°

t (min.)	× (mól/lit.)	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )
31,3	5,50 · 10 <sup>-4</sup>	0,186
68,3	1,10 · 10 <sup>-3</sup>	0,181
92,7	1,43 „	0,180
130,7	1,91 „	0,181
254,7	3,11 „	0,177
402,7	4,17 „	0,178
1050,—	6,42 „	(0,170)
∞	8,35 „	
		Átlag: 0,1805

Mint látható, az egyezés kielégítő, a csökkenő tendenciát az ellentétes reakció okozza, melynek eredményeként egyensúlyra vezet a reakció. Sav jelenlétében lejátszódó reakció sebességi állandót a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

[sz. ald.]<sub>0</sub> = [anilin]<sub>0</sub> = 1 · 10<sup>-2</sup> mól/lit. benzooesav = 5 · 10<sup>-2</sup> mól/lit. t = 25°

t (min.)	× (mól/lit.)	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )
1,6	9,43 · 10 <sup>-4</sup>	6,51
3,6	1,93 · 10 <sup>-3</sup>	6,82
5,7	2,88 „	7,10
10,3	4,27 „	7,23
16,6	5,52 „	7,43
22,3	6,22 „	7,38
28,7	6,85 „	7,58
43,7	7,71 „	7,72
61,3	8,10 „	6,95
∞	8,42 „	

Sav hatására az ellentétes reakció (a keletkező víz hatására fellépő hidrolízis) is jelentősen meggyorsul, így a másodrend szerinti számított sebességi állandóknak csökkenő tendenciát kellene mutatni. Mint a 2. táblázatból látható a sebességi állandók a reakció előrehaladtával emelkednek és csak a reakció végén tapasztalható némi esés. Ennek magyarázatára feltehető, hogy a reakció rendje másodiknál alacsonyabb. E feltevés igazolására a VAN'T HOFF-féle differenciális módszerrel meghatároztam az egyes komponensekre vonatkozó részrendeket. A reakció három résztvevője (aldehid, amin, sav) közül kettőt konstansnak véve, változtattam a harmadik koncentrációját és grafikusan meghatároztam a kezdeti sebességeket. A nyert adatokból minden esetben levontam a katalízis nélküli reakcióra vonatkozó értéket. Az így meghatározott kezdeti sebességeket tüntettem fel a 3., 4., 5. táblázatban.

3. táblázat

$$[\text{anilin}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mól./lit. } [\text{sav}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mól./lit. } t = 25^\circ$$

[sz. aldehid] <sub>0</sub> (mól./lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$	
	benzoesavval	ecetsavval
$2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
1,5 „	5,9 „	—
1,— „	3,8 „	3,— „
$5 \cdot 10^{-3}$	1,85 „	1,45 „

4. táblázat

$$[\text{sz. ald.}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit. } [\text{sav}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit. } t = 25^\circ$$

[anilin] (mól./lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$	
	benzoesavval	ecetsavval
$2 \cdot 10^{-2}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
1,5 „	4,8 „	—
1,— „	3,8 „	3,— „
$5 \cdot 10^{-3}$	2,5 „	2,— „

5. táblázat

$$[\text{sz. ald.}]_0 = [\text{anilin}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mól./lit. } t = 25^\circ$$

[sav] (mól./lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$	
	benzoesavval	ecetsavval
$1 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-4}$	—
$5 \cdot 10^{-2}$	5,8 „	$4,5 \cdot 10^{-4}$
2,5 „	3,8 „	3,— „
1,25 „	2,8 „	2,2 „
$5 \cdot 10^{-3}$	1,65 „	1,4 „

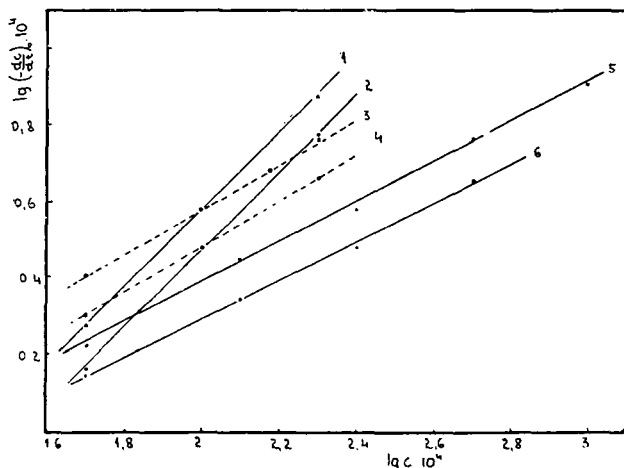
A SCHIFF-bázisok savkatalizált képződésének kezdeti sebessége a következő egyenlettel írható le:

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0 = k[\text{ald}]^m[\text{am}]^n[\text{sav}]^p$$

ahol a jobboldali koncentrációk a kiindulási koncentrációkat jelentik. Ezen összefüggésben a 3–5. táblázatnak megfelelően két-két komponens kiindulási koncentrációját konstansnak véve, s azt a k-val összevonva, az egyenlet a következő általános alakban írható fel,

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0 = k'c^x$$

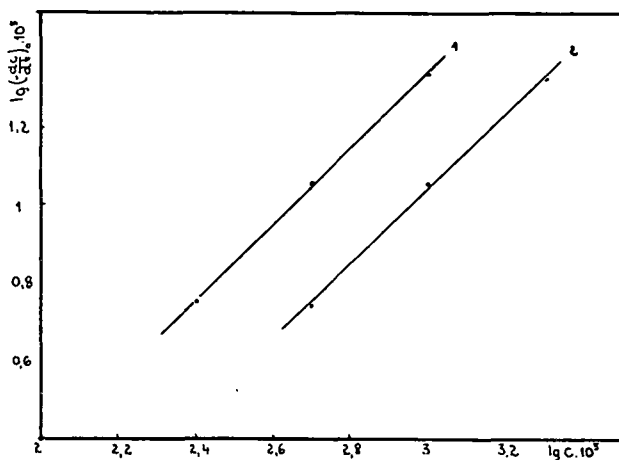
ahol c a változó koncentrációjú komponens kiindulási koncentrációját jelenti. A kezdeti sebesség logaritmusát lg c-vel szemben ábrázolva egyenes nyerhető, melynek iránytangense megadja a változó koncentrációjú komponensre vonatkozó részrendet. Így meghatározható az m, n és p értéke. Az 1. ábrán a fentiek



1. ábra

szerint ábrázoltam a 3., 4., 5. táblázat adatait. Mint látható, az összetartozó pontok jó közelítéssel egy egyenesre esnek és az iránytangensek rendre a következők: 1,0, 1,02, 0,56, 0,60, 0,52, 0,51. Ezen adatokból megállapítható, hogy a reakció aldehidre nézve első és a katalizáló savra 0,5-öd rendű. Az anilin rendjére szintén 0,5 látszik valószínűnek, azonban a fenti eltérések a kísérleti hibákat meghaladják. Ezen eltérés értelmezése céljából megvizsgáltam a rendűségeket egy-egy komponens jelentős feleslege mellett. Így külön-külön méréseket végeztem szalicilaldehid, anilin, illetve savfelesleg mellett. A szalicilaldehidre vonatkozó rend lényegében minden esetben azonosnak adódott, míg az anilinné és a savra vonatkozó rend némileg változott a körülményektől függően. Így anilin felesleg esetén az amin rendje 0,5-hez tart, míg a sav rendje igen kis emelkedést mutat. Sav felesleg mellett az anilin rendje kevéssé 0,6 fölé nő.

Megvizsgáltam a részrendeket ecetsav katalizátorral Na-acetát jelenlétében is. Aldehidre nézve ez esetben is elsőrendű a reakció, a sav és az aminosav rendje azonban megváltozik. A mérési eredményeket a 6., 7. táblázatban és a 2. ábrán tüntettem fel.



2. ábra

6. táblázat

[sz. ald.]<sub>0</sub> = 1 · 10<sup>-2</sup> mól./lit. [ecetsav] = 5 · 10<sup>-2</sup> mól./lit.  
[Na-Ac] = 7,32 · 10<sup>-3</sup> mól./lit. t = 25°

[Anilin] <sub>0</sub> (mól./lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$
2 · 10 <sup>-2</sup>	2,15 · 10 <sup>-4</sup>
1 · „	1,15 · „
5 · 10 <sup>-3</sup>	5,5 · 10 <sup>-5</sup>

7. táblázat

[sz. ald.]<sub>0</sub> = [anilin]<sub>0</sub> = 1 · 10<sup>-2</sup> mól./lit. [NaAc] = 7,32 · 10<sup>-3</sup>  
mól./lit. t = 25°

[Ecetsav] (mól./lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$
1 · 10 <sup>-2</sup>	2,2 · 10 <sup>-4</sup>
5 · 10 <sup>-3</sup>	1,15 · „
2,5 · „	5,4 · 10 <sup>-5</sup>

Mint látható, ez esetben anilinre és ecetsavra vonatkoztatva is elsőrendű a reakció. A másodrend szerint számított sebességi állandók nem mutatnak

emelkedő tendenciát a reakció előrehaladtával, hanem az ellentétes reakció hatására fokozatosan csökkennek, ahogy az a 8. táblázatban látható.

8. táblázat

[sz. ald.]<sub>0</sub> = [anilin]<sub>0</sub> =  $1 \cdot 10^{-2}$  mól/lit. [ecetsav] =  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mól/lit.  
[NaAc] =  $7,32 \cdot 10^{-3}$  mól/lit t = 25°

t (min)	x (mól/lit)	k (lit.mól. <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
8,0	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,707
18,8	$1,185 \cdot 10^{-3}$	0,715
35,3	2,00 · „	0,709
55,3	2,85 · „	0,720
79,1	3,55 · „	0,697
108,1	4,28 · „	0,693
136,1	4,81 · „	0,681
172,1	5,36 · „	0,670
208,1	5,80 · „	0,663
	8,50 · „	

Az 1., 2. és 8. táblázat alapján az is megállapítható, hogy a folyamat végén beálló egyensúly helyzetét a sav, illetve Na-acetát lényegében nem befolyásolta.

Az ecetsavval katalizált reakció sebességét Na-acetát, benzoessavval katalizált reakció sebességét Na-benzoát lassítja. A 9. táblázatban változó Na-acetát koncentráció mellett mért kezdeti sebességeket tüntettem fel. Miután a SCHIFF-bázisok képződésénél jelentős pozitív sóhatás tapasztalható, a méréseket NaClO<sub>4</sub> jelenlétében végeztem úgy, hogy a Na-acetát és a NaClO<sub>4</sub> koncentráció összege állandó volt. A mért  $\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$  értékekből a katalizálatlan reakció  $7,32 \cdot 10^{-3}$  mól/lit. NaClO<sub>4</sub> mellett meghatározott kezdeti sebességét levontam.

9. táblázat

[sz. ald.]<sub>0</sub> = [anilin]<sub>0</sub> =  $1 \cdot 10^{-2}$  mól./lit. [ecetsav] =  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mól./lit. t = 25° [Na Ac] - [NaClO<sub>4</sub>] =  $7,32 \cdot 10^{-3}$  mól./lit.

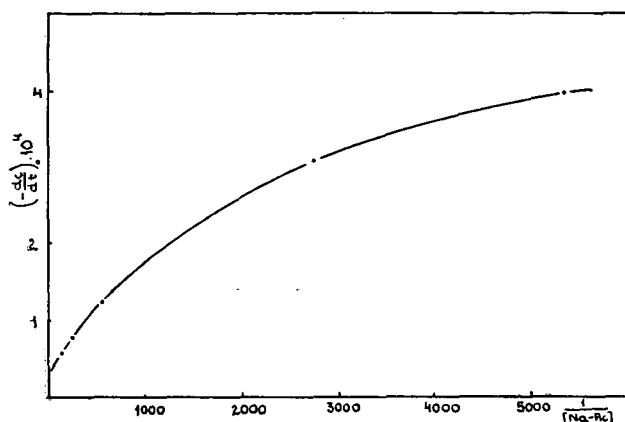
[Na Ac] (mól./lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$
0	$4,88 \cdot 10^{-4}$
$1,83 \cdot 10^{-4}$	3,98 · „
$3,66 \cdot 10^{-4}$	3,08 · „
$7,32 \cdot 10^{-4}$	2,08 · „
$1,83 \cdot 10^{-3}$	1,23 · „
3,66 · „	$7,8 \cdot 10^{-5}$
7,32 · „	5,6 · „

A táblázat adatai a 3. ábrán láthatók, ahol a Na-acetát koncentráció reciprokának függvényében ábrázoltam a kezdeti sebességeket.

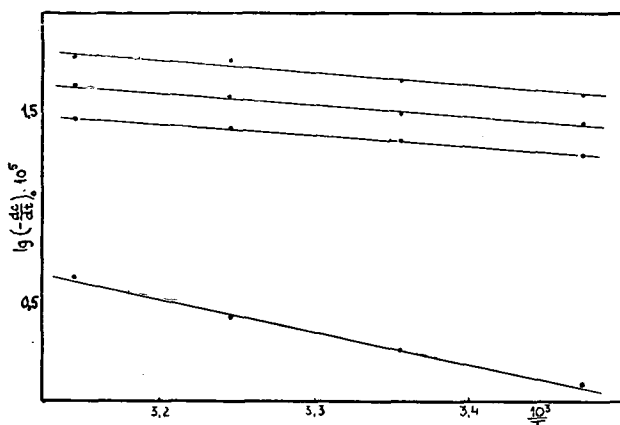
A reakció aktiválási energiájának meghatározása céljából különböző hőmérsékleten is végeztem méréseket és az eredményeket a 10. táblázatban tüntettem fel. A katalizálatlan reakció megfelelő hőmérsékleten mért kezdeti sebességeit az esetben is levontam.

10. táblázat  
[sz. ald.]<sub>0</sub> = [anilin]<sub>0</sub> = 1,10<sup>-2</sup> mól/lit.

[ecetsav] (mól/lit.)	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0$				E akt. (k.kal/mól.)
	15°	25°	35°	45°	
0	1,20 · 10 <sup>-5</sup>	1,80 · 10 <sup>-5</sup>	2,65 · 10 <sup>-5</sup>	4,20 · 10 <sup>-5</sup>	7,50
1,25 · 10 <sup>-2</sup>	1,87 · 10 <sup>-4</sup>	2,20 · 10 <sup>-4</sup>	2,64 · 10 <sup>-4</sup>	2,88 · 10 <sup>-4</sup>	2,65
2,50 · „	2,77 · „	3,00 · „	3,74 · „	4,30 · „	2,73
5,00 · „	3,88 · „	4,50 · „	5,74 · „	6,10 · „	2,70



3. ábra



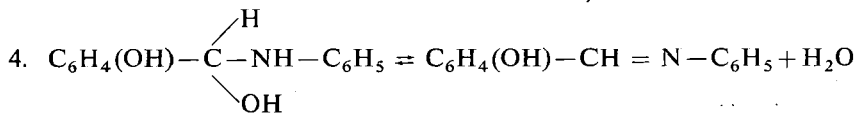
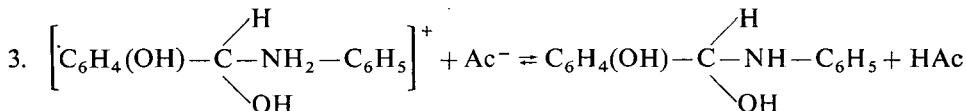
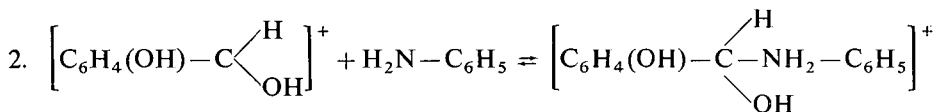
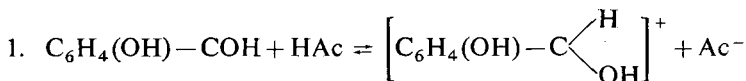
4. ábra



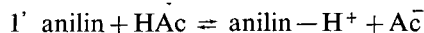
A 4. ábrán a kezdeti sebességek logaritmusát ábrázoltam  $1/T$ -vel szemben, s mint látható, érvényes az ARRHENIUS-féle összefüggés. Az egyenesek irány rangsorból határoztam meg az aktiválási energiákat, melyek a savkatalizált reakciónál lényegesen kisebbek, mint a katalizálatlan reakciónál.

### A kísérleti eredmények értelmezése

KRESZE és munkatársai által javasolt reakciómechanizmus szerint a 2-oxi-benzál-anilin savkatalizált képződése a következő lépéseken keresztül játszódik le:



Vízmentes oldószerben feltehető, hogy a 4-es folyamat erősen a felsőnyíl irányában tolódott és valószínű, hogy a vízkilépés igen gyorsan játszódik le. Így a teljes folyamat sebességét ez a lépés lényegében nem befolyásolja. Ugyancsak figyelmen kívül hagyható a 3. folyamat is, hiszen ellenkező esetben a KRESZE által javasolt III' egyenletet nyerjük a reakciósebességre, mely szerint az független a savmaradék-ion koncentrációjától. Az előző kísérleti adatok szerint viszont az ecetsavval katalizált reakció sebessége Na-acetát, míg a benzoésavval katalizált reakció sebessége Na-benzoát hatására csökken. Miután az 1-es folyamat gyorsan beálló megelőző egyensúlynak tekinthető, a képződés sebességét meghatározó lépés csak a 2-es reakció lehet. Az 1., 2. folyamatnál azonban még nem értelmezhetők a kísérletileg meghatározott rész-rendek. A sav és az anilin  $1/2$  rendje arra enged következtetni, hogy az alábbi, pillanat-szerűen egyensúlya vezető folyamattal is számolni kell a SCHIFF-bázis képződésénél:



Ezen folyamat jelenlétére utalnak az alkalmazott oldatok vezetőképességének mérésével szerzett kísérleti adatok is. Meghatároztam külön-külön, majd együttesen ecetsav és anilin abs. etanolos oldatának fajlagos vezetőképességét és azt tapasztaltam, hogy például az  $5 \cdot 10^{-2}$  mól/lit. koncentrációjú ecetsavoldat

vezetőképessége egy nagyságrenddel megnövekszik  $10^{-2}$  mól/lit. anilin jelenlétében. Megállapítható, ezen mérésekből az is, hogy a sz. ald.-anilin-ecetsav-SCHIFF-bázis-alkohol rendszer acetátion koncentrációját lényegében az 1' folyamat határozza meg. A reakció kezdetén így feltehető, hogy

$$[\text{anilin H}^+] \approx [\text{A}\bar{\text{C}}]$$

és a tömeghatás törvénye alapján,

$$[\text{A}\bar{\text{C}}] = \sqrt{K_1 [\text{anilin}][\text{HAc}]}$$

Az 1., 2. folyamatra

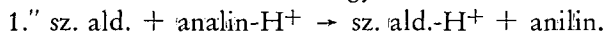
$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_0 = \frac{k_2 K_1 [\text{sz. ald.}][\text{anilin}][\text{HAc}]}{[\text{A}\bar{\text{C}}]}$$

illetve  $[\text{A}\bar{\text{C}}]$  helyettesítésével

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \frac{k_2 K_1}{\sqrt{K_1}} [\text{sz. ald.}] \sqrt{[\text{anilin}][\text{HAc}]}$$

Az egyenletben szereplő koncentrációk a nulla időre vonatkozó egyensúlyi koncentrációkat jelentik. Szalicilaldehidnél ez lényegében azonos a bemérésből számított koncentrációval, az anilinn, illetve sav esetében annál valamelyest kisebb, hiszen az 1' folyamat a bemért mennyiség egyrészt azonnal megköti. Ennek kiszámításához azonban ismerni kellene az egyensúlyi állandót.

A fenti sebességi egyenlet szerint, a kezdősebesség alapján, és az egyensúlyi koncentrációk alkalmazásával meghatározott rendnek az anilinre, és a savra 0,5-nek kell lenni. Mivel az egyensúlyi koncentrációk nem ismeretesek, az 1. ábra szerkesztésénél a bemérésből számított kiindulási koncentrációkat használtam, s ennek következtében mint az könnyen belátható 0,5-nél magasabb rendet kell nyerni. Továbbá a 0,5-től való eltérésnek, azonos körülmények között mind az anilinre, mind a savra azonosnak kell lenni. A kísérleti adatok szerint azonban a sav rendje kisebb emelkedést mutat. Úgy látszik, mintha az 1' folyamat a sav koncentrációját kevésbé befolyásolná. Ennek értelmezésére feltételezhető, hogy az anilin- $\text{H}^+$  ion az aldehiddel való reakcióban helyettesítheti a sav molekulát az alábbi egyenlet szerint



Mivel ezen folyamat egyensúlyi állandója feltehetően igen kicsi, az anilinnak az 1' folyamat által meghatározott egyensúlyi koncentrációját lényegében nem befolyásolja, az 1-es reakcióban keletkező protonált aldehid kicsiny koncentrációját azonban észrevehetően növelheti. Így a sav katalizáló hatása, annak ellenére, hogy a bemért mennyiség egy részét az 1' folyamat megköti, nem csökken jelentősen, ezért a kiindulási koncentrációkkal számított rend kevésbé tér el 0,5-től.

Na-acetát jelenlétében, a disszociáció során keletkező viszonylag nagymennyiségű acetátion, az 1' folyamatot erősen visszaszorítja, így annak a reakciósebesség szempontjából nincs jelentősége. A reakció ezért mind három résztvevőre elsőrendű és fordítva arányos az  $\text{A}\bar{\text{C}}$  koncentrációval. Az utóbbi összefüggés érvényességét a 3. ábrán feltüntetett adatokkal kívántam igazolni. Ezen adatok azonban reciprok ábrázolással nem adnak egyenest, amiből véle-

ményem szerint nem következik a fenti reakciómechanizmus helytelensége. Számításba kell ugyanis venni, hogy a Na-acetát etanolban nem disszociál teljesen, illetve a disszociáció-fok változik a koncentrációval, továbbá kicsiny Na-acetát koncentráció mellett, nem lehet elhanyagolni az 1' folyamatban keletkező acetát ionok mennyiségét. Helyesebb lett volna nagyobb Na-acetát koncentráció mellett végezni a méréseket, ennek azonban a viszonylag kis oldékonyság képezte akadályát.

A fenti megállapítások valószínűleg általános érvényűek a SCHIFF-bázisok képződésére, amit benzál-4'-klór-anilinnel és benzál-4-metil-anilinnel végzett előzetes vizsgálataim is megerősítenek.

#### IRODALOM

- [1] HERTEL, E., M. SCHINZEL: Z Phys. Chem. B 48, 289, 1941.
- [2] LEY, H., H. WINGCHEN: Ber. 67, 501, 1934.
- [3] HENRY, L.: Comt. Rend. 120, 839, 1895.
- [4] CHANCEL, P.: Bull. Soc. Chim. 11, 933, 1894.
- [5] OGATA, Y.: M. OKANO, M. SUGAWARA: J. Am. Chem. Soc. 73, 1715, 1951.
- [6] KRESZE, G., H. MANTHEY: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 58, 118, 1954.
- [7] KRESZE, G., H. GOETZ: Z. Naturforsch. 7, 376, 1955.
- [8] KRESZE, G., K. BECKER: Z. Naturforsch. 12, 45, 1957.
- [9] NAGY P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 215, 1962.

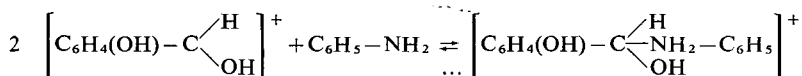
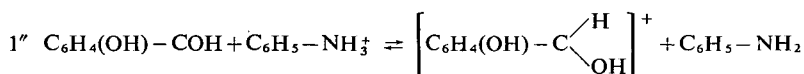
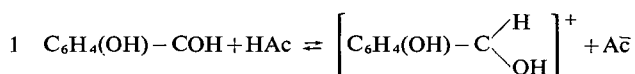
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗА-SHIFF, V<sub>1</sub>: КАТАЛИЗ-КИСЛОТНОЕ  
ОБРАЗОВАНИЕ 2 OXI-BENZÁL-ANILIN В ABS. ETANOL

П. Надь

Автор рассматривал образование 2-oxibenzálanilin в abs. etanol с катализатором укусенной и бензоеной кислоты с дифференциальным методом van't Hoff получились следующие парциальные порядки: для салицил-альдегида 1, для анилина приб. 0,6, для кислоты приб. 0,5.

При наличии Na-ацетата с катализатором укусеной кислоты для троих компонента реакция-первоорчедная и с повышением концентрации Na-ацетата скорость уменьшается.

Опыты исследования автор объясняет следующими процессами:



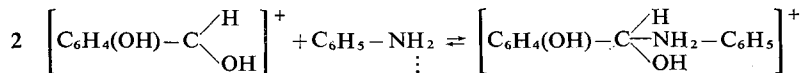
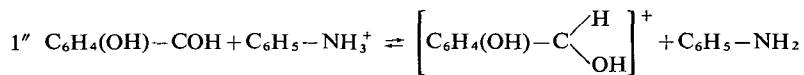
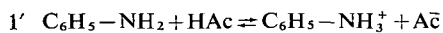
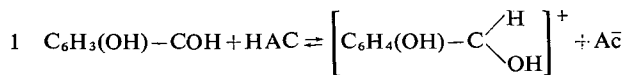
Дальнейшее шаги реакции быстро происходит и так на формирование процесса не влияют.

При наличии подходящей соли катализирующей кислоте 1', и 1'' процессы не играют роли.

KINETISCHE UNTERSUCHUNG VON SCHIFF-BASEN, V:  
SÄUREKATALYSIERTE 2-OXI-BENZAL-ANILIN-BILDUNG IN ABSOLUTEM  
AETHANOL

Von  
P. Nagy

Verfasser hat die Bildung des 2-oxi-Benzal-anilin in abs. Aethanol — mit Essigsäure und Benzoesäure als Katalysatoren — untersucht. Mit der VAN'T HOFF'schen Differenzial-Methode ergaben sich die folgenden Teilordnungen: für Salicylaldehyd 1, für Anilin ungefähr 0,6 und für Säure rund 0,5. In Gegenwart von Na-azetat resultierte mit Essigsäure-Katalysator für alle drei Komponenten eine Reaktion erster Ordnung, und die Geschwindigkeit lässt mit der Erhöhung der Na-azetat-Konzentration nach. Die experimentellen Befunde erklärt Verfasser mit den folgenden Prozessen:



Die weiteren Reaktionsstufen laufen rasch ab und sind so auf die Gestaltung des Prozesses ohne Einfluss. In Gegenwart des der katalysierenden Säure entsprechenden Salzes spielen die Prozesse 1' und 1'' keine Rolle.