

POLAROGRAPHISCHE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNG
ÜBER DAS VERHALTEN VON BENZALDEHYD
UND NITROBENZALDEHYDEN IN METHANOL
MIT UND OHNE PROTONENDONATOREN

V o n

D. JANNAKOUDAKIS, G. KOKKINIDIS und G. STALIDIS

POLAROGRAPHISCHE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNG
ÜBER DAS VERHALTEN VON BENZALDEHYD
UND NITROBENZALDEHYDEN IN METHANOL
MIT UND OHNE PROTONENDONATOREN *

V o n

D. JANNAKOUDAKIS, G. KOKKINIDIS und G. STALIDIS

(*Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki*)

Z u s a m m e n f a s s u n g: Es wird das polarographische Verhalten des Benzaldehyds und der drei Nitrobenzaldehyde (*o*-, *m*-, *p*-) bei Anwesen- und Abwesenheit von Protonendonatoren in methanolischen Lösungen untersucht. Es wird eine Erklärung für die erhaltenen Stufen der polarographischen Welle während deren Elektroreduktion an der Quecksilber - Tropfelektrode gegeben. Es wird festgestellt, dass der Zusatz von bestimmten Protonendonatoren eine zeitliche Reaktion der benutzten Aldehyde zu den entsprechenden Acetalen zur Folge hat. Die gebildete Acetal - Gruppe ist polarographisch inaktiv, so dass der entsprechende Diffusionsgrenzstrom der Aldehyd - Gruppe mit der Zeit abnimmt. Es wird gezeigt, dass es sich befriedigendermassen um eine Reaktion erster Ordnung handelt, welche von den in den methanolischen Lösungen anwesenden Ionen CH_3OH_2^+ katalysiert wird. Die Geschwindigkeitskonstante k ist tatsächlich eine lineare Funktion der CH_3OH_2^+ - Konzentration im System.

A b s t r a c t: The polarographic behaviour of benzaldehyde and the three nitrobenzaldehydes (*o*-, *m*-, *p*-) in methanol solutions in the presence or absence of proton donors is studied. An explanation is given for the observed steps of the polarographic waves during their electroreduction on the d.m.e. It is found that the addition of certain proton donors results in a finite reaction

* Auszugsweise vorgetragen auf der 4. Griechischen Chemie-Tagung, Mai 1970, Athen, Griechenland.

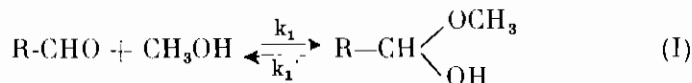
of the aldehydes used to produce the corresponding acetals. The resulting acetal group is polarographically inactive, so that the limiting diffusion current attributed to the aldehyde group decreases with time. It is shown that to a satisfactory extent this is a first order reaction catalysed by the ions $CH_3OH_2^+$ present in methanol solutions. The rate constant k in fact varies linearly with the $CH_3OH_2^+$ concentration in the system.

Während die polarographische Reduktion von Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyden in wässrigen und wassermethanolischen Pufferlösungen — sowie in nicht gepufferten — bereits eingehend untersucht worden ist¹⁻¹², wurde die Reduktion in wasserfreien methanolischen Lösungen bisher kaum untersucht. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, das Verhalten dieser Depolarisatoren in methanolischen Lösungen bei An- sowie bei Abwesenheit von Protonendonatoren zu untersuchen, um über den Mechanismus der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode, sowie über deren chemisches Verhalten in Methanol Schlüsse zu ziehen.

Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der H-Ionenkonzentration bei den aromatischen Aldehyden und Nitroverbindungen in inhibitorfreien Lösungen wird auf ein Ionisationsgleichgewicht zurückgeführt, welches vor bzw. nach der Hauptreduktion vorhanden ist. Das Ionisationsgleichgewicht, welches bei Benzaldehyd für das Potential bestimmend ist, geht der Reduktion voraus, da eine Protonenaufnahme von dem primär gebildeten anionischen Radikal nicht genügend rasch sein kann, wie dies von Kastening und Holleck¹⁰ durch die Methode des einzelnen Tropfes gezeigt wurde.

Auf Grund der Ergebnisse genannter Forscher kann man schließen, dass in sauren und schwach alkalischen Lösungen ($pH < 10$) die kathodische Reduktion von Benzaldehyd durch die Aufnahme von 2e bis zum entsprechenden Alkohol verläuft, während in stärker alkalischen Lösungen ($pH > 10$) die Reduktion durch Aufnahme 1e und anschließende Dimerisierung zum Hydrobenzoin stattfindet.

Es entsteht nun die Frage, was nun in den methanolischen Lösungen, in welchen jedenfalls ein Gleichgewicht zwischen Aldehyd und dem entsprechenden Semiacetal bestehen soll, vor sich geht.



Das Semiacetal ist an der Tropfelektrode bestimmt nicht reduzier-

bar, wie dies auch bei den entsprechenden Hydriten der Aldehyde der Fall ist¹³. An der Elektrode ist folglich nur die freie Aldehydform reduzierbar. Aus diesem Grund wird das Gleichgewicht an der Electrodenoberfläche zerstört, und freies Aldehyd bildet sich aus dem Semiacetal. Wenn die Semiacetalmenge viel kleiner als die Aldehydmenge ist, dann entspricht der entstehende Grenzstrom der Diffusion des Aldehyds, man hat also praktisch nur Diffusionsstrom. Wenn aber die Menge des Semiacetals grösser als die des Aldehyds oder wenn sie auch nur beträchtlich ist, dann entsteht auch ein kinetischer Strom. In diesem letzteren Fall, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit von Semiacetal zu Aldehyd (k_1) beträchtlich grösser als die Diffusionsgeschwindigkeit ist, dann wird für den Grenzstrom wiederum die Diffusion bestimmend sein. Man hat in diesem Fall einen Übergang vom kinetischen in einen Strom, welcher wiederum von der Diffusion bestimmt wird. Dies mag tatsächlich bei den Aldehyden in Methanol der Fall sein, da die Bildungsgeschwindigkeit des Semiacetals, wie auch die in entgegengesetzter Richtung, bei den methanolischen Lösungen sehr gross ist¹⁴. Ob nun die Menge des Semiacetals im System gross oder klein ist, wird der Grenzstrom von der Diffusion bestimmt und ist proportional der Gesamtmenge von Aldehyd und Semiacetal in der Lösung. Was die Semiacetalmenge im System anbetrifft, diese hängt bei den aromatischen Aldehyden von der Natur der Substituenten ab.

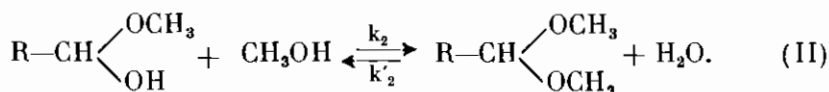
Bell, Kubler, Sartwell und Zepp¹⁵ haben durch die Spektrophotometrische Methode gezeigt, dass bei Benzaldehyd in Methanol das Semiacetal nur in einer kleinen Menge, während bei p-Brombenzaldehyd in Methanol das Semiacetal in beträchtlicher Menge in der Lösung vorhanden ist. Genannte Forscher nehmen an, dass die Einführung eines elektronegativen Substituenten in das Benzaldehydmolekül eine Gleichgewichtsverlagerung zu Gunsten des Semiacetals zur Folge hat.

Mausser und Heitzer¹⁶ haben, ebenfalls durch die Spektrophotometrische Methode gezeigt, dass bei o-Nitrobenzaldehyd die Semiacetalmenge in Methanol grösser als die Menge des freien Nitrobenzaldehyds ist. Diese Forscher nehmen an, dass die Bildungsreaktion des Semiacetals des o Nitrobenzaldehyds in Methanol, selbst in Dunkel sehr schnell verläuft. Man sieht, dass beim Übergang von Benzaldehyd zu Nitrobenzaldehyd, die Gleichgewichtslage sich zu Gunsten des Semiacetals verschiebt.

Es lag nun der Gedanke nahe, das polarographische Verhalten der Nitrobenzaldehyde in Vergleich zu dem des Benzaldehyds in Methanol zu untersuchen. Noch eine andere Frage würde in diesem Fall von

Interesse sein; nämlich die Frage, ob durch Zusatz von verschiedenen Protonendonatoren im System Vorstufen auftreten würden, wie dies bei den aromatischen Nitro-¹⁷⁻¹⁸, Nitroso-¹⁹ und Azo-Verbindungen²⁰ bereits beobachtet worden ist.

Der Zusatz jedoch von Protonendonatoren in die Lösung dieser Aldehyde in Methanol würde vielleicht auch die zeitliche Umwandlung des Semiacetals in Acetal zur Folge hat, welche polarographisch ebenfalls inaktiv ist. Man hätte also ein neues Gleichgewicht, das sich langsam einstellen würde.



Die Bildungsreaktion von Acetal, in Gegensatz zur Bildungsreaktion von Semiacetal, die sehr schnell verläuft und sowohl durch Säuren wie auch durch Basen katalysiert wird, verläuft langsam und wird allein durch die H-Ionen katalysiert^{14,21}. Meadows und Darwent¹⁴ fanden, dass die katalytische Konstante $k_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+}$, bei der Acetalbildung aus Semiacetal in methanolischen Lösungen viel kleiner (um den Faktor $3 \cdot 10^4$), als bei der Bildung von Semiacetal aus Aldehyd ist. Die Bildungsreaktion von Acetal aus Semiacetal verläuft also trotz der Katalyse viel langsamer als die der Semiacetalbildung. Es wäre also vielleicht möglich die Umwandlungskinetik von Semiacetal zu Acetal durch die polarographische Methode zu verfolgen, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit tatsächlich sehr klein wäre.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht obige Fragen zu beantworten.

Experimentelles. Die polarographischen Kurven und der Diffusionsgrenzstrom während der Verfolgung der Kinetik wurden mit dem Polarographen Polariter PO4 der Firma Radiometer aufgenommen. Die Potentialwerte werden auf die wässrige gesättigte Kalomelektrode (G.K.E.) bezogen. Für die Aufnahme der Polarogramme wurde die Messzelle, die in einer anderen Arbeit beschrieben ist²², benutzt. Die Messzelle nebst der Bezugs elektrode und Lösungen wurden auf $25 \pm 0,1$ °C thermostatiert. Die Anfangsdepolarisator - Konzentration in den verwendeten Lösungen war 10^{-3} Mol/lit, die des Grundelektrolyten, Lithiumchlorid, 0,1 M in der Endlösung. Die Entlüftung der untersuchten Lösungen erfolgte durch Durchleiten von reinem Stickstoff. Um etwaige Konzentrationsänderungen zu vermeiden, wurde der Stickstoff vorher

durch zwei Waschflaschen geleitet, welche mit der jeweils zu untersuchenden Lösung aufgefüllt waren.

Zur Untersuchung gelangten: Benzaldehyd «RP» der Fa. Carlo Erba, Nitrobenzaldehyde «puriss p.a.» der Fa. Fluka, Benzoesäure «zur Analyse» der Fa. Merck, Lithium Chlorid «RP» der Fa. Carlo Erba und Methanol «absolut und Aceton-frei puriss p.a.» der Fa. Fluka. Eine Anfangslösung von Chlorwasserstoff in Methanol wurde nach den Angaben von Smith und Jackson²³, durch Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in Methanol, hergestellt, deren Konzentration, vor jeder Herstellung der Endlösungen, mit CO₂-freier NaOH-Lösung massanalytisch bestimmt wurde.

Ergebnisse und Diskussion In Abb. 1 wird die Form und die Lage der polarographischen Strom-Spannungs-Kurven von Benzaldehyd (10^{-3} M) in Methanol ohne Protonendonator (Kurve α) sowie nach Zusatz von Benzoesäure, 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-3}$ M (Kurven β und γ) angegeben.

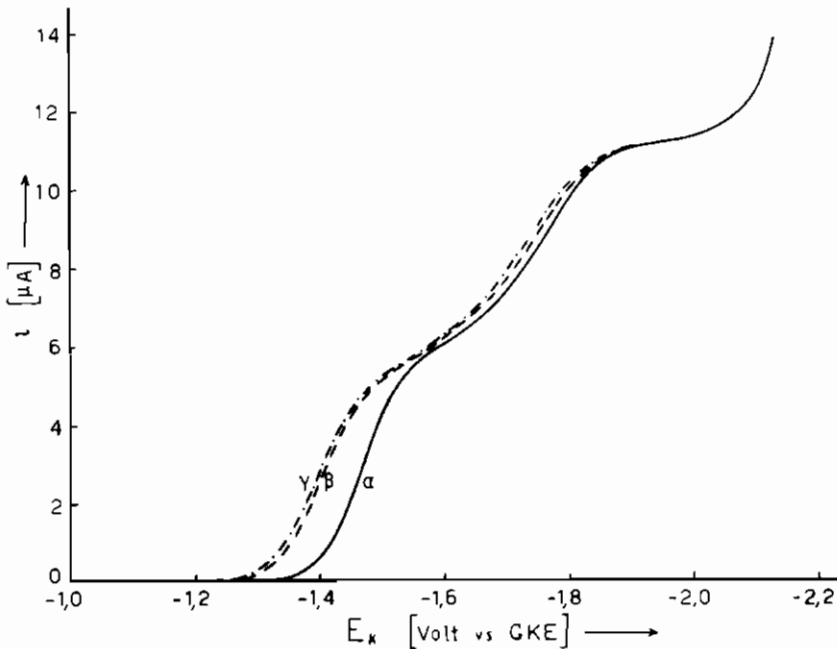


Abb. 1. Strom - Spannungskurven von Benzaldehyd (10^{-3} M) in Methanol: a) ohne Säure, β) 10^{-3} M, γ) $2 \cdot 10^{-3}$ M Benzoesäure. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

Man sieht, dass die polarographische Reduktion von Benzaldehyd

zaldehyds und des Semiacetals im System bestimmt wird.

Die Anwesenheit von Benzoesäure im System bewirkt praktisch keine zeitliche Verminderung des gesamten Grenzstromes, was ja nur bedeutet, dass wegen der geringen Ionisierung der Benzoesäure in Methanol, die Bildung des Acetals in der methanolischen Lösung nicht begünstigt wird. Der Zusatz hingegen von Chlorwasserstoff in das System bewirkte das Verschwinden der Reduktionswelle des Benzaldehyds, selbst nach Ablauf der gleichen Zeit, die zur Entlüftung der Lösung und zur Aufnahme des Polarogramms nötig ist, bei einer Chlorwasserstoffkonzentration gleich oder grösser als $5 \cdot 10^{-4}$ M. In solchen Fällen werden Stufen erhalten, die nur der Abscheidung des Wasserstoffs von HCl entsprechen (Abb. 2, Kurven β , γ , δ). D. h. selbst bei Anwesenheit von Benzaldehyd, entsprechen die so erhaltenen Stufen, denjenigen der einfachen methanolischen Lösungen von HCl¹⁹.

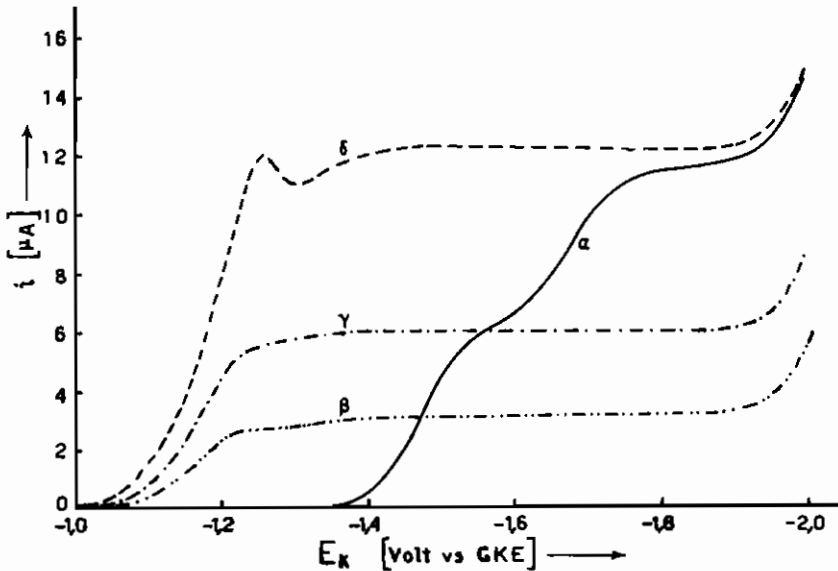


Abb. 2. Polarographische Kurven von Benzaldehyd (10^{-3} M) in Methanol: a) ohne Säure, β) $5 \cdot 10^{-4}$ M, γ) $1 \cdot 10^{-3}$ M, δ) $2 \cdot 10^{-3}$ M HCl. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

Das Verschwinden im vorliegenden Fall der Benzaldehydswelle, ist auf die praktisch vollständige Umwandlung des Benzaldehyds zum Acetal zurückzuführen, dessen Bildung, wie bereits erwähnt, eine Kinetik aufweisen sollte, welche mit der einfachen polarographischen Methode verfolgt werden könnte. Tatsächlich wird, bei noch kleineren Chlorwasserstoffkonzentrationen in der Lösung, eine normale zeitliche Ver-

minderung des Diffusionsgrenzstromes des Benzaldehyds beobachtet.

In Abb. 3 wird, als Beispiel, die zeitliche Höhenverminderung der polarographischen Welle von Benzaldehyd (10^{-3} M) bei Zusatz von Chlorwasserstoff $7 \cdot 10^{-5}$ M in die Lösung angegeben.

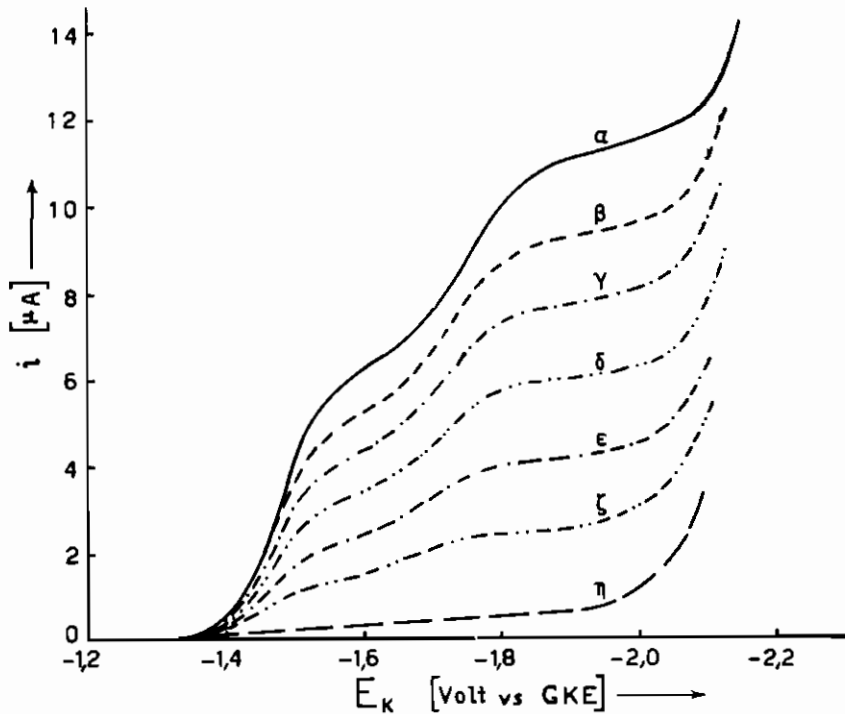


Abb. 3. Polarographische Kurven von Benzaldehyd (10^{-3} M) in Methanol bei Anwesenheit von HCl $7 \cdot 10^{-5}$ in verschiedenen Zeiten: a) 0 min (ohne Säure), β) 12 min, γ) 25 min, δ) 40 min, ϵ) 70 min, ζ) 120 min, η) 260 min. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

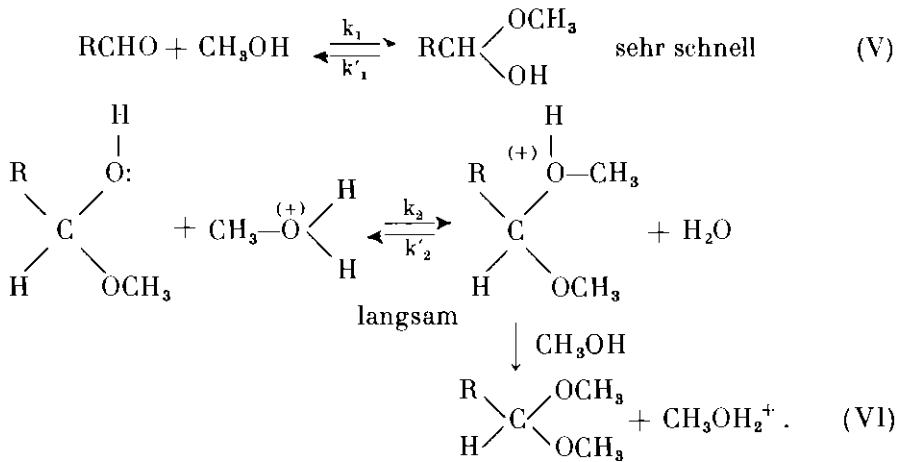
In Abb. 4 wird die zeitliche Abhängigkeit des Diffusionsstromes des Benzaldehyds für verschiedene Chlorwasserstoffkonzentrationen angegeben.

Die Differenz des jeweiligen Grenzstromwertes vom Wert in der Zeit 0 (der durch Extrapolierung auf die Zeit 0 erhalten wird), wird das Mass der in der Lösung befindlichen Acetalmenge angeben. Auf Grund der erhaltenen Grenzstromwerte bei den verschiedenen Chlorwasserstoffkonzentrationen, wurde gefunden, dass die Umwandlungskinetik von Benzaldehyd, oder besser von Semiacetal des Benzaldehyds zum Acetal, in befriedigendem Mass nach der Gleichung der Reaktionen erster Ordnung verläuft. Die gefundenen Werte der Umwandlungs-

geschwindigkeitskonstante von Semiacetal des Benzaldehyds zum Acetal bei 25°C sind wie folgt:

Für $C_{\text{HCl}} = 7.10^{-5} \text{ M}$	$k_2 = 0,57.10^{-2} \text{ min}^{-1}$,
» $C_{\text{HCl}} = 8.10^{-5} \text{ M}$	$k_2 = 1,49.10^{-2} \text{ min}^{-1}$,
» $C_{\text{HCl}} = 9.10^{-5} \text{ M}$	$k_2 = 2,85.10^{-2} \text{ min}^{-1}$,
» $C_{\text{HCl}} = 10.10^{-5} \text{ M}$	$k_2 = 4,45.10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Diese Geschwindigkeitskonstante entspricht, wie erwähnt, der durch CH_3OH_2^+ katalysierten Umwandlung von Semiacetal zu Acetal, da die Bildungsgeschwindigkeit des Benzaldehyd - Semiacetals in methanolischen Lösungen (wasserfreien) als sehr schnell gilt.



Aus den erhaltenen Werten von k_2 bei verschiedenen Chlorwasserstoffkonzentrationen, folgt dass diese Konstante tatsächlich eine lineare Funktion der Chlorwasserstoff — oder besser der CH_3OH_2^+ — Konzentration ist (Abb. 5). Chlorwasserstoff in Methanol gilt praktisch als vollständig ionisiert²⁴.

Es wurde also durch die polarographische Methode gezeigt, dass die Bildungsreaktion des Benzaldehyd - Acetals in methanolischen Lösungen tatsächlich langsam verläuft und durch die CH_3OH_2^+ katalysiert wird.

Die polarographische Untersuchung der Nitrobenzaldehyde hat gezeigt, dass m-Nitrobenzaldehyd zwei, o- und p-Nitrobenzaldehyd drei Reduktionsstufen aufweisen (Abb. 6).

Bei m-Nitrobenzaldehyd entspricht die erste Reduktionsstufe ($E_{1/2} = -0,80 \text{ V}$) der Reduktion der Nitro-Gruppe bis zur Hydroxylamin-Gruppe (Aufnahme von 4 Elektronen), die zweite der Reduktion

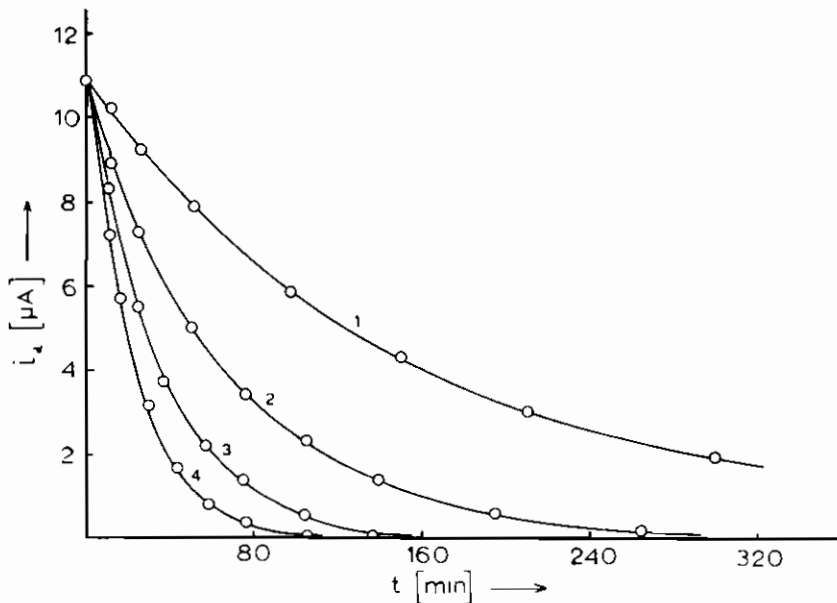


Abb. 4. Abhängigkeit des Grenzstromes des Benzaldehyds (10^{-3} M) in Methanol (0,1 M LiCl) von der Zeit bei Anwesenheit von HCl. 1) $7 \cdot 10^{-5}$ M, 2) $8 \cdot 10^{-5}$ M, 3) $9 \cdot 10^{-5}$ M, 4) $10 \cdot 10^{-5}$ M HCl.

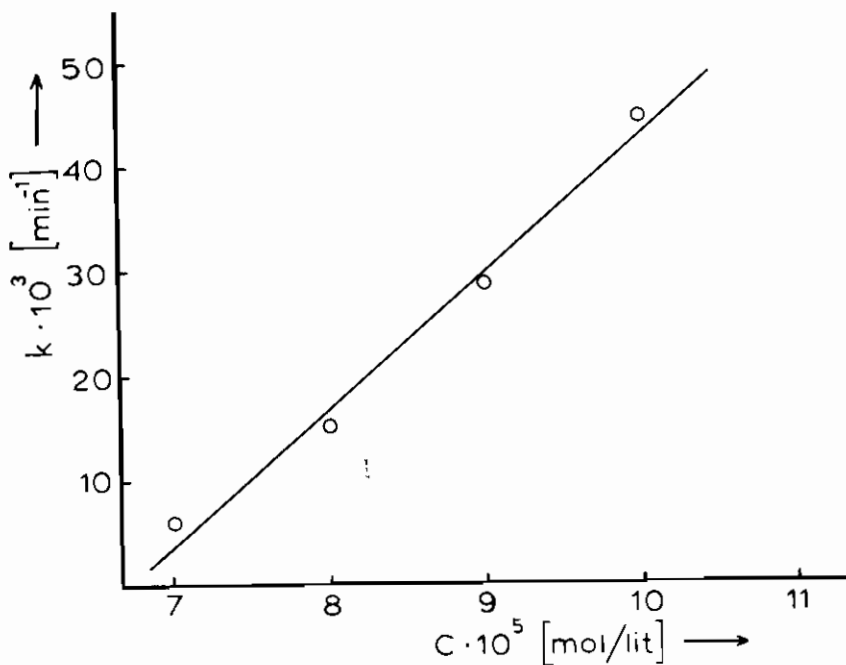


Abb. 5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Acetalbildungsreaktion des Benzaldehyds in Methanol von der HCl - Konzentration.

der Aldehyd-Gruppe ($E_{1/2} = -1,58$ V) direkt zur entsprechenden alkoholischen Gruppe (Aufnahme von 2 Elektronen). D.h. nachdem sich an der Elektrode m-Hydroxylamin-Benzaldehyd gebildet hat, wird

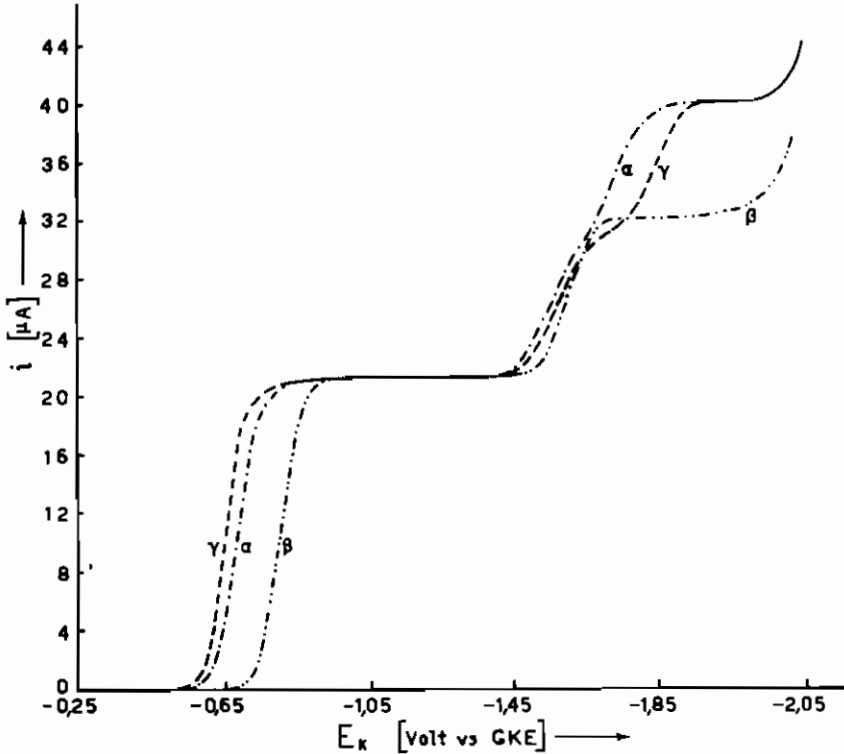


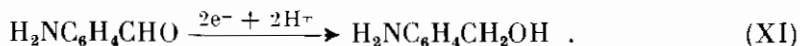
Abb. 6. Polarographische Kurven der drei isomeren Nitrobenzaldehyde (10^{-3} M) in Methanol: a) o-, β) m-, γ) p-Nitrobenzaldehyd. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

dieses in einer einzigen Stufe zu dem entsprechenden m-Hydroxylamin-Benzylalkohol reduziert. Es kommt also, wegen der Bildung der Hydroxylamin-Gruppe, nicht zu einer Spaltung der Reduktionswelle der Aldehyd-Gruppe in zwei Stufen. Man hat somit für m-Nitrobenzaldehyd:



Bei o- und p-Nitrobenzaldehyd entspricht die erste Stufe ebenfalls der Reduktion der Nitro-Gruppe zur Hydroxylamin-Gruppe ($E_{1/2} =$

-0,69 V bei o- und -0,66 V bei p-) die aber weiter zur Amin-Gruppe ($E_{1/2} = -1,53$ V bei o- und -1,57 V bei p-) reduziert wird. Die zweite Stufe entspricht also der Reduktion des sich an der Elektrode bildenden Hydroxylaminbenzaldehyds zum Aminbenzaldehyd (Aufnahme von 2 Elektronen). Die dritte Stufe entspricht der Reduktion der Aldehyd-Gruppe der an der Elektrode gebildeten Aminbenzaldehyde ($E_{1/2} = -1,70$ V bei o- und -1,82 V bei p-) zu den entsprechenden Aminbenzylalkoholen (Aufnahme von 2 Elektronen). Das steht in Einklang zu den Auffassungen von Holleck und Marsen⁸ sowie von Day und Powers⁹, die gezeigt haben, dass auch in wässrigen Pufferlösungen die letzte Stufe diejenige ist, die der Reduktion der Aldehyd-Gruppe der Nitrobenzaldehyde entspricht. Für o- und p-Nitrobenzaldehyde hat man demnach:



Die Bildung der Amin-Gruppe hat die Verlagerung des Reduktionspotentials der Aldehyd-Gruppe zu negativeren Werten, vor allem bei p-Nitrobenzaldehyd, zur Folge. Jedenfalls wird auch in diesem Fall keine Spaltung der Reduktionswelle der Aldehyd-Gruppe in zwei Stufen beobachtet.

Es wurde gefunden, dass es sich bei der Reduktionswelle der Aldehyd-Gruppe der drei Depolarisatoren tatsächlich um eine diffusionsbedingte Welle handelt. Folglich, wenn man auch annehmen würde, dass das entsprechende Semiacetal dieser Nitrobenzaldehyde im System prozentual in grösseren Mengen vorhanden ist, so ist der Strom immer von der Diffusion abhängig, und der gesamten Konzentration des Aldehyds und des Semiacetals im System proportional. Man muss demnach auch hier annehmen, dass die Umwandlung des Semiacetals zum entsprechenden Aldehyd sehr schnell verläuft.

Der Zusatz von Chlorwasserstoff in die Lösungen der untersuchten Nitrobenzaldehyde hat ebenfalls eine zeitliche Umwandlung des Aldehyds oder besser des Semiacetals zum entsprechenden Acetal zur Folge. So bewirkt bei m-Nitrobenzaldehyd der Zusatz einer äquimolekularen Menge von HCl (10^{-3} M) die zeitliche Verminderung der zweiten Welle (Abb. 7) — wegen der Umwandlung der Aldehyd- in die Acetal-Gruppe — sowie das Auftreten einer Vorstufe, welche auf die Nitro-Gruppe zurückzuführen ist. Die Erklärung dieser Vorstufe ist ähnlich der der

einfachen aromatischen Nitroverbindungen in Methanol^{17,18}. Nach Ablauf von ca 3 Stunden wird die Umwandlung der Aldehyd- zur Acetal-Gruppe praktisch vollkommen sein.

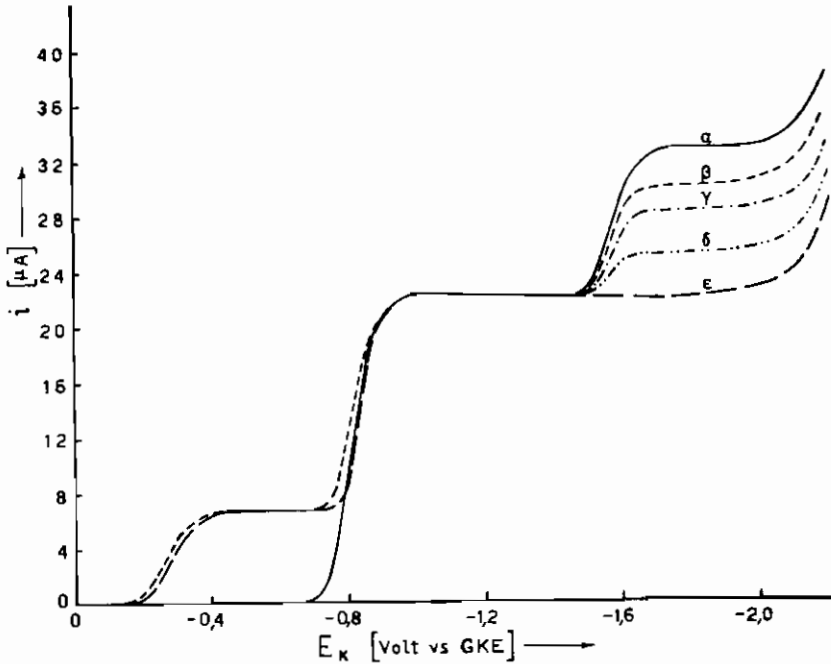


Abb. 7. Polarographische Kurven des *m*-Nitrobenzaldehyds (10^{-3} M) in Methanol bei Anwesenheit von HCl 10^{-3} M in verschiedenen Zeiten: α) 0 min (ohne Säure), β) 13 min, γ) 30 min, δ) 63 min, ϵ) 80 min. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

Bei *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd wird beim Zusatz von Chlorwasserstoff in die Lösung ein noch komplizierteres polarographisches Verhalten beobachtet. Auf dem Polarogramm erscheinen zeitlich fünf Stufen. In Abb. 8 wird, als Beispiel, dieses Verhalten beim *p*-Nitrobenzaldehyd für Chlorwasserstoffkonzentration $8 \cdot 10^{-4}$ M in verschiedenen Intervallen angegeben.

Die erste Stufe entspricht der Vorstufe der Nitro-Gruppe, die zweite entspricht der Reduktion der Nitro-Gruppe des nicht acetalisierten *p*-Nitrobenzaldehyds bis zum Hydroxylamin, die dritte entspricht der Reduktion der Nitro-Gruppe (bis zum Hydroxylamin) des acetalisierten *p*-Nitrobenzaldehyds, die vierte entspricht der weiteren Reduktion der Hydroxylamin- zur Amin-Gruppe des nicht acetalisierten *p*-Hydroxyl-

aminbenzaldehyds und die letzte der Reduktion der Aldehyd-Gruppe des p-Nitrobenzaldehyds.

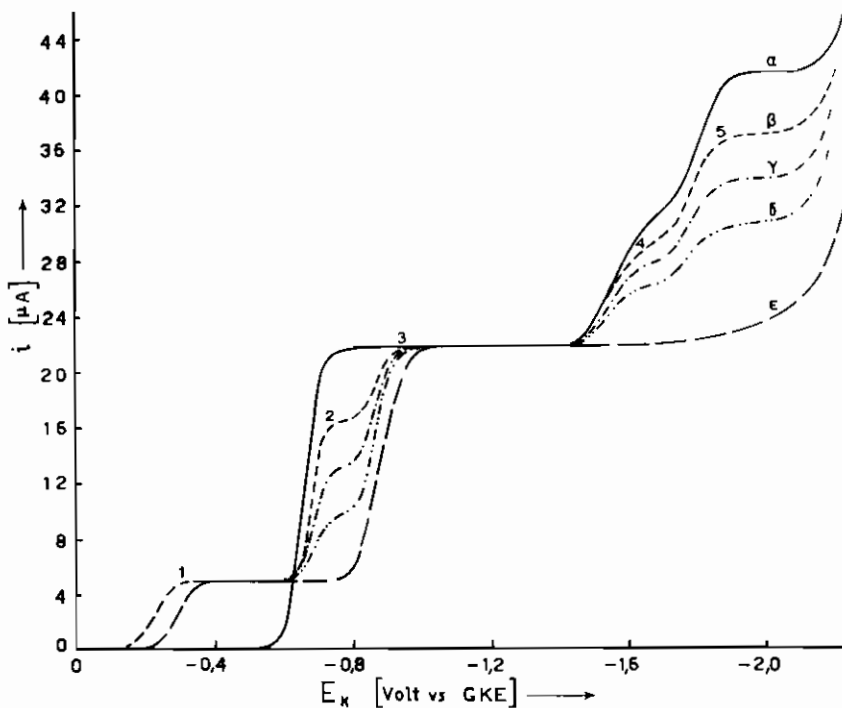


Abb. 8. Polarographische Kurven des p-Nitrobenzaldehyds (10^{-3} M) in Methanol bei Anwesenheit von HCl $8 \cdot 10^{-4}$ in verschiedenen Zeiten: a) 0 min (ohne Säure), β) 28 min, γ) 50 min, δ) 85 min, ϵ) 300 min. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

Das Auftreten einer Reduktionswelle der Nitro-Gruppe der acetalisierten Form an negativeren Potentialwerten gegenüber der Reduktion der Nitro-Gruppe der nicht acetalisierten Form, wird auf die Änderung der Natur des in p-Stellung befindlichen Substituenten (Umwandlung der CHO- zur $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ -Gruppe) zurückgeführt. Die Verminderung der Stufe, die durch die weitere Reduktion der NHOH-Gruppe (zur NH_2 -Gruppe) entsteht, ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die NO_2 -Gruppe des gebildeten Acetals nur bis zur NHOH-Gruppe reduziert wird. Hier hat man also:



Die Bildung der Acetal-Gruppe begünstigt also nicht die weitere

Reduktion der NHOH- zur NH_2 -Gruppe.

Nach Ablauf von ca 2 Stunden wird p-Nitrobenzaldehyd praktisch vollständig zum entsprechenden p-Nitrobenzaldehydacetal umgewandelt, dessen die polarographische Reduktion der Kurve ϵ in Abb. 8 entspricht. Man sieht daraus, dass die Reduktion der NO_2 -Gruppe der Acetal-Form tatsächlich um etwa 0,2 Volt negativer als die Reduktion der NO_2 -Gruppe der Aldehyd-Form liegt. Auch hier tritt eine Vorstufe auf, die ebenfalls negativer als die Vorstufe der NO_2 -Gruppe des Nitrobenzaldehyds liegt, was wiederum auf die Änderung des in p-Stellung befindlichen Substituenten zurückzuführen ist. Bei o-Nitrobenzaldehyd in Methanol wird genau das Gleiche beobachtet.

Die Kinetik der Acetalisierung der Nitrobenzaldehyde wurde auch hier auf Grund der jeweiligen Höhenänderung der Welle, die durch die Reduktion der Aldehyd-Gruppe entsteht, untersucht. Im Diagramm der Abb. 9. wird, als Beispiel, die zeitliche Verminderung des Diffusionsgrenzstromes der Aldehyd-Gruppe für die drei untersuchten Nitrobenzaldehyde (10^{-3} M) und für Chlorwasserstoffkonzentration 10^{-3} M angegeben.

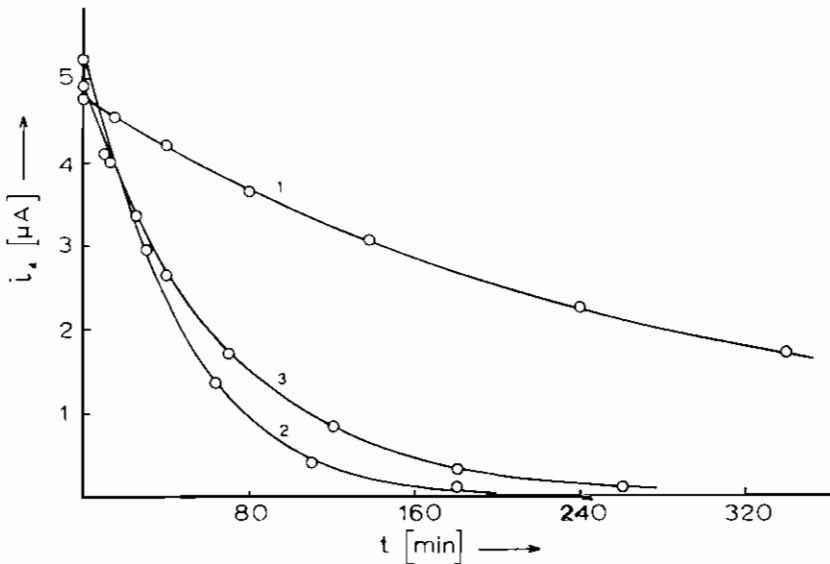


Abb. 9. Zeitabhängigkeit des Grenzstromes der drei isomeren Nitrobenzaldehyde (10^{-3} M) bei Anwesenheit von HCl 10^{-3} M in Methanol (0,1 M LiCl): 1) ortho-, 2) meta-, 3) para - Nitrobenzaldehyd.

Es wird festgestellt, dass die Reaktion der Acetalisierung der Nitrobenzaldehyde langsamer als die des Benzaldehyds verläuft. Die

Bildung der Acetale entspricht in noch befriedigenderem Mass der Gleichung der Reaktionen erster Ordnung. Die k_2 -Werte der drei isomeren Nitrobenzaldehyde für Chlorwasserstoffkonzentration 10^{-3} M bei 25° C sind folgende:

o-Nitrobenzaldehyd	$k_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
m-Nitrobenzaldehyd	$k_2 = 22,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
p-Nitrobenzaldehyd	$k_2 = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Aus dieser kinetischen Untersuchung folgt, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Änderung tatsächlich eine lineare Funktion der Chlorwasserstoffkonzentration in der Lösung ist. In Abb. 10 wird, als Beispiel, der Einfluss der HCl-Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante der genannten Änderung bei p-Nitrobenzaldehyd angegeben.

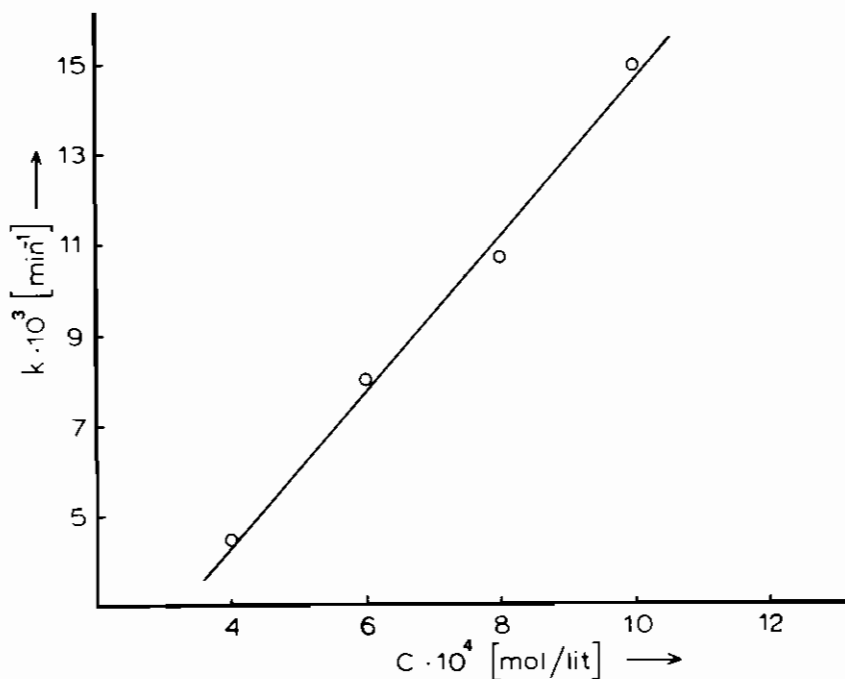


Abb. 10. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Acetalbildungsreaktion des p-Nitrobenzaldehyds in Methanol von der HCl-Konzentration.

Auf Grund dieser Beobachtungen wird festgestellt, dass die Bildung des Acetals bei o-Nitrobenzaldehyd beträchtlich langsamer als bei den zwei anderen Nitrobenzaldehyden ist. Dies ist allgemein auf das intensivere stereochemische Effekt bei o-Nitrobenzaldehyd in Vergleich zurückzuführen.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΒΕΝΖΑΛΔΕΥ·ΔΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΒΕΝΖΑΛΔΕΥ·ΔΩΝ ΕΙΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΝ ΑΝΕΥ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΔΟΤΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

Υ π ό

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΚΟΚΚΙΝΙΔΗ και Γ. ΣΤΑΛΙΔΗ

(*Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*)

Μελετάται ή πολαρογραφική συμπεριφορά τής βενζαλδεύδης και τών τριών νιτροβενζαλδεύδων (ο-, μ-, π-) έντός μεθανολικών διαλυμάτων άπουσία δοτών πρωτονίων, ώς και παρουσία αυτών, και εξάγονται, βάσει τών λαμβανομένων καμπύλων έντάσεως - τάσεως, συμπεράσματα σχετικά με τον μηχανισμόν τής πολαρογραφικής άναγωγής τών άποπολωτών αυτών.

Διαπιστοϋται ότι με την προσθήκην τών δοτών πρωτονίων λαμβάνει χώραν χρονική άκεταλοποίησις τών χρησιμοποιηθεισών οϋσιών. Η προκύπτουσα άκεταλική όμάς είναι πολαρογραφικώς άνεργός και ώς εκ τούτου παρατηρεΐται χρονική μεταβολή τοϋ ύψους τών πολαρογραφικών καμπύλων Βάσει τών λαμβανομένων έκάστοτε πολαρογραφημάτων μελετάται ή κινητική τής άκεταλοποίησεως τών χρησιμοποιηθεισών άλδεϋδών. Άποδεικνύεται ότι ή κινητική αυτή άκολουθεΐ τον τύπον τών αντιδράσεων πρώτης τάξεως και ότι ή ταχύτης τής άκεταλοποίησεως καθορίζεται από την, καταλυομένην δια τών ιόντων CH_3OH_2^+ , μετατροπήν τής άντιστοίχου ήμιακετάλης προς την άκετάλην.

Τέλος εξηγοϋνται αί έμφανιζόμεναι πολαρογραφικαι βαθμίδες τόσοσ εις την περίπτωσιν τών μη άκεταλοποιηθεισών νιτροβενζαλδεϋδών, όσοσ και εις την περίπτωσιν τών άκεταλοποιηθεισών τοιοϋτων.

L I T E R A T U R

1. G. SEMERANO, G. DE PONTE: *Gazz. chim. ital.*, 62, 991 (1932).
2. M. TOKUOKA: *Coll. czech. chem. Commun.*, 7, 392 (1935).
3. J. W. BAKER, W. G. DAVIES, M. L. HEMMING: *J. Chem. Soc.*, 692 (1940).
4. R. PASTERNAK: *Helv. chim. Acta*, 31, 753 (1948).
5. I. A. KORSHUNOV, L. N. SAZANOVA: *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 202 (1949).
6. D. M. KOULSON, W. R. CROWELL: *J. Amer. chem. Soc.*, 74, 1290 (1952).
7. L. HOLLECK, H. MARSEN: *Z. Elektrochem.* 57, 301 (1953).
8. L. HOLLECK, H. MARSEN: *ibid*, 57, 944 (1953).
9. R. A. DAY JR., R. M. POWERS: *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 3085 (1954).
10. B. KASTENING, L. HOLLECK: *Z. Electrochem.*, 63, 166 (1959).
11. V. D. BEZUGLYI, T. M. RAPOTA: *Zhur. Fiz. Khim.*, 38, 2182 (1964).
12. V. D. BEZUGLYI, T. M. RAPOTA: *Electrokhimiya*, 2, 50 (1966).
13. J. HEYROVSKY, J. KUTA: «*Grundlagen der Polarographie*», Akademie-Verlag, Berlin, S. 310 (1965).
14. G. W. MEADOWS, B. de B. DARWENT: *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1015 (1952).
15. J. M. BELL, D. G. KUBLER, P. SARTWELL, R. G. ZEPP: *J. Org. Chem.*, 30, 4284 (1965).
16. H. MAUSER, H. HEITZER: *Z. Naturforsch.*, 21b, 109 (1966).
17. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: *Z. Naturforsch.*, 22b, 118 (1967).
18. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: *ibid*, 22b, 603 (1967).
19. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS: *Chimica Chronika*, 32A, 79 (1967).
20. L. HOLLECK, D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: *Electrochim. Acta*, 12, 1523 (1967).
21. J. ROBERTS, M. CASERIO: «*Basic Principles of Organic Chemistry*», W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, S. 443 (1964).
22. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS, P. KARABINAS: *Chimica Chronika*, 33A, 128 (1968).
23. G. B. L. SMITH, J. JACKSON: *Inorg. Syntheses*, III, 131 (1950).
24. T. SHEDLOVSKY, R. L. KAY: *J. Phys. Chem.*, 60, 151 (1956).