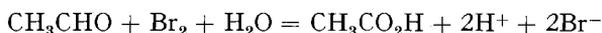


197. Die Oxydation von wässrigem Propionaldehyd durch Brom¹⁾

von Jan Konecny

(7. IX. 65)

Nach den ersten kinetischen Untersuchungen der Reaktion



anfangs des Jahrhunderts [1] wurde die Oxydation aliphatischer Aldehyde durch Brom in Wasser erst in den letzten Jahren eingehend untersucht. Von PERLMUTTER-HAYMAN & WEISSMANN [2] wurde der bimolekulare Charakter der Reaktion bestätigt und die Katalyse durch OH⁻-Ionen sowie der direkte Angriff durch Br₂ (im Gegensatz zu HOBr) nachgewiesen. Dass die reaktiven Stoffe das Hydrat CH₃CH(OH)₂ und sein Anion CH₃CH(OH)(O⁻) sind, lässt sich aus gewissen Ähnlichkeiten der Oxydation von Acetaldehyd und Äthanol durch Brom vermuten: Beide Reaktionen weisen OH⁻-Katalyse [2] und auch den gleichen kinetischen Isotopeneffekt [3] gegenüber der Substitution des α-Wasserstoffes durch Deuterium auf. Diese Beobachtungen lassen auf die Hydrid-Ion-Übertragung im Übergangskomplex RC(OH)₂-H···Br-Br schliessen [3].

In letzter Zeit untersuchten McTIGUE und seine Mitarbeiter die Reaktivität einiger Aldehyde in H₂O und D₂O spektrophotometrisch und konnten einen beträchtlichen Isotopeneffekt [4] sowie schwache Katalyse durch Acetat-Ionen [5] nachweisen.

In unserem Laboratorium wurde im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit die Oxydation von Propionaldehyd mit Brom potentiometrisch untersucht. Im folgenden werden einige Resultate über den Einfluss der Br⁻- und CH₃CO₂⁻-Konzentrationen und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben und mit den vorhandenen Angaben für Propionaldehyd und Acetaldehyd verglichen.

Experimentelles. – Die Experimente wurden nach der von BELL und seinen Mitarbeitern beschriebenen Methode [6] in einem gut abgedichteten und magnetisch gerührten 200-ml-Gefäss durchgeführt. Zu 180 ml der Lösung von Acetat-Puffer und Kaliumbromid wurde Propionaldehyd mit einer Mikropipette zugesetzt, die Lösung dann etwa 20 Min. im Thermostaten (Temperaturregelung auf ± 0,03°) zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem Aldehyd und seinem Hydrat gerührt. Schliesslich wurde eine gesättigte wässrige Bromlösung zugesetzt und die Ablesungen des Potentials zu diesem Zeitpunkt begonnen. Das Molverhältnis Aldehyd/Brom war gewöhnlich 50:1. Das Potential *E* wurde mit dem Radiometer-Titrator Typ TTT 1c und Scale Expander Typ PHA 630 sowie mit der Radiometer-Platinelektrode P 131 und -Kalomelektrode K 401 gemessen. Eine typische Reaktionskurve ist in Figur 1 dargestellt.

Für die Versuche wurden FLUKA-Reagentien von «*puriss., p. a.*» Qualität verwendet, destilliertes Wasser durch nochmalige Destillation aus alkalischem Permanganat gereinigt, Propional-

¹⁾ Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von den Herren T. HONGLER und M. SIEBER ausgeführt.

dehyd (FLUKA, «*purum*») destilliert und in evakuierten Ampullen aufbewahrt. Die gas-chromatographische Analyse ergab 0,05% Verunreinigungen in dem Aldehyd.

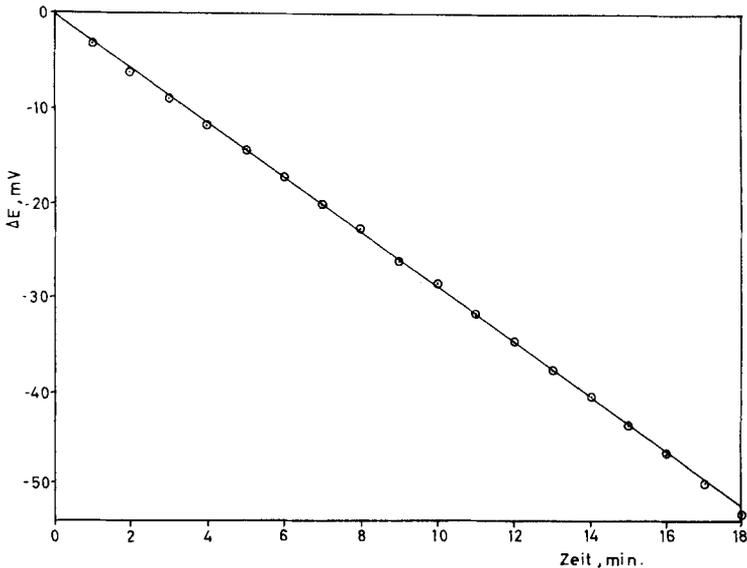


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Reaktion im typischen Experiment

Ergebnisse. – Die Konzentration von freiem Brom in Lösungen, die Br_2 und Br^- enthalten, ist durch das Gleichgewicht $K = [\text{Br}_3^-]/\gamma [\text{Br}_2][\text{Br}^-]$ bedingt (γ = Aktivitätskoeffizient von Br_2). Die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion des Substrats S mit Br_2 ist durch die Gleichung

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = -\left[\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} + \frac{d[\text{Br}_3^-]}{dt}\right] = -[1 + K\gamma[\text{Br}^-]] \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{S}][\text{Br}_2] \quad (1)$$

gegeben. Setzt man die NERNST'sche Gleichung für die Spannung E der Platinelektrode ein, bekommt man

$$-[1 + K\gamma[\text{Br}^-]] \frac{d \log [\text{Br}_2]}{dt} = -[1 + K\gamma[\text{Br}^-]] \frac{2\mathcal{F}}{RT} \left(\frac{dE}{dt}\right) = k[\text{S}]. \quad (2)$$

Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit $-(1/\text{S})(2\mathcal{F}/RT)(dE/dt)$, bezogen auf eine 1M Lösung von S, wird im folgenden durch k^* bezeichnet. Für die Ausrechnung der echten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k benützten wir $K = 16,0$ bei 25° [7]; der Wert $K = 18,3$ für 10° wurde mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichts [8] berechnet. Für γ wurde der Wert 1 verwendet²⁾.

Der Einfluss der Propionaldehyd- und Bromid-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Tabelle 1, der Einfluss der Acetatkonzentration in Tabelle 2 für zwei Temperaturen dargestellt. Aus den k -Werten in Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Aldehyd und auf freies Br_2 ist. Sogar in konzentrierten Bromidlösungen, wo das Verhältnis $\text{Br}_3^-/\text{Br}_2$ hoch ist, weisen Br_3^- -Ionen keine Reaktion auf.

²⁾ Der Aktivitätskoeffizient von Br_2 ist 1,01 in 0,1M KNO_3 und 1,14 in 1M KNO_3 bei 25° [7].

Tabelle 1. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Aldehyd- und Bromid-Konzentrationen

| C_2H_5CHO , mol/l | KBr, mol/l | 100 k^* , 1/mol · s | 100 k , 1/mol · s |
|--|------------|-------------------------|---------------------|
| Temperatur 25,0°, 0,098 M CH_3CO_2Na , 0,098 M CH_3CO_2H | | | |
| 0,038 | 0,197 | 1,43 ^{a)} | 5,94 |
| 0,038 | 0,199 | 1,59 | 6,65 |
| 0,077 | 0,198 | 1,57 | 6,54 |
| 0,151 | 0,197 | 1,56 ^{b)} | 6,48 |
| 0,152 | 0,196 | 1,59 | 6,58 |
| 0,156 | 0,196 | 1,45 | 6,00 |
| 0,153 | 0,197 | 1,48 | 6,14 |
| 0,307 | 0,192 | 1,51 | 6,15 |
| 0,076 | 0,099 | 2,54 | 6,56 |
| 0,076 | 0,099 | 2,54 ^{c)} | 6,56 |
| 0,075 | 0,099 | 2,48 ^{d)} | 6,40 |
| 0,039 | 0,050 | 3,43 ^{e)} | 6,17 |
| 0,076 | 0,099 | 2,49 ^{e)} | 6,43 |
| 0,151 | 0,196 | 1,54 ^{e)} | 6,37 |
| 0,152 | 0,196 | 1,59 | 6,58 |
| 0,080 | 0,388 | 0,81 ^{e)} b) | 5,83 |
| 0,219 | 0,387 | 0,85 ^{e)} | 6,12 |
| Temperatur 10,0°, 0,098 M CH_3CO_2Na , 0,098 M CH_3CO_2H | | | |
| 0,078 | 0,049 | 0,878 ^{e)} | 1,66 |
| 0,159 | 0,097 | 0,576 ^{e)} | 1,60 |
| 0,155 | 0,245 | 0,309 ^{e)} | 1,70 |
| 0,234 | 0,386 | 0,207 ^{e)} | 1,67 |
| a) C_2H_5CHO/Br_2 Molverhältnis 17/1. | | c) in 0,198 M KNO_3 . | |
| b) C_2H_5CHO/Br_2 Molverhältnis 140/1. | | d) in 0,396 M KNO_3 . | |
| e) Ionenstärke auf 0,49 M mit KNO_3 eingestellt. | | | |

Tabelle 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Acetatkonzentration^{a)}

| CH_3CO_2Na , mol/l | 100 k^* , 1/mol · s | 100 k , 1/mol · s |
|--|-----------------------|---------------------|
| Temperatur 25,0°, 0,098 M KBr, 0,155 M C_2H_5CHO | | |
| 0,98 | 2,48 | 6,37 |
| 0,196 | 2,81 | 7,22 |
| 0,293 | 3,14 | 8,06 |
| 0,391 | 3,52 | 9,04 |
| 0,391 | 3,55 | 9,12 |
| Temperatur 10,0°, 0,098 M KBr, 0,155 M C_2H_5CHO | | |
| 0,097 | 0,576 | 1,60 |
| 0,243 | 0,729 | 2,02 |
| 0,389 | 0,823 | 2,29 |
| 0,389 | 0,856 | 2,38 |

a) Molverhältnis $CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na = 1,00$ in allen Experimenten; Ionenstärke auf 0,49 M mit KNO_3 eingestellt.

Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Acetatkonzentration, in Figur 2 graphisch dargestellt, zeigt sich in der Gleichung $k = k_0 + k_1 [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$.

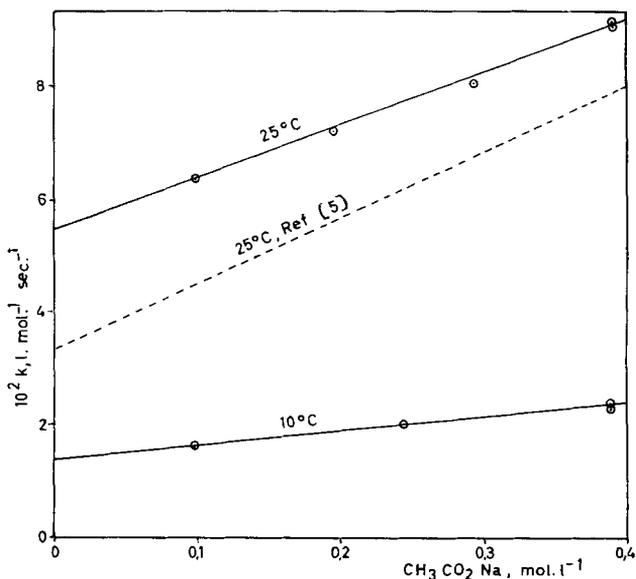


Fig. 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Acetatkonzentration

Die auf $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0$ extrapolierten Geschwindigkeiten von COX & MCTIGUE [5] sind um etwa 35% kleiner als unser Wert für Propionaldehyd und BUGARSKY'S Wert [1] für Acetaldehyd. Sie sind auch, wie die Autoren selbst bemerken, kleiner als die Werte, die MCTIGUE & SIME [4] in ungepufferten Lösungen früher erhielten. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass diese Unterschiede hauptsächlich auf das Gleichgewicht³⁾



zurückzuführen sind, auf dessen störenden Einfluss bei ähnlichen Messungen in Abwesenheit von zugesetztem Bromid schon hingewiesen worden ist [2].

Die Werte von k_0 und k_1 sowie die entsprechenden Konstanten A und E der ARRHENIUS-Gleichung $k = Ae^{-E/RT}$ sind in der zweiten Spalte der Tabelle 3 zusammengefasst. Die Werte in der dritten Kolonne beziehen sich auf die Aldehydhydratkonzentration (im Gegensatz zum Gesamtaldehyd) und wurden mit Hilfe der Hydrationskonstanten von GRUEN & MCTIGUE [10] berechnet. Die entsprechenden Werte für Acetaldehyd folgen aus den Daten von BUGARSKY [1] für 0, 10, 20 und 25° ($10^3 k_0 = 1,95, 5,13, 13,2$ und $20,0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Es zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion⁴⁾ nur wenig kleiner ist als die der unkatalysierten. Der Stossfrequenzfaktor A_0 für Acetaldehyd,

³⁾ Die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion beträgt $5,8 \times 10^{-6}$ bei 25° [9]. Gemäss unseren spektrophotometrischen Messungen beträgt die Verseifung von 0,002M Brom in einem 0,1M Acetat-Puffer etwa 30% bei Zimmertemperatur.

Tabelle 3. Zusammenfassung der Reaktionsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenergien und Stossfrequenzfaktoren

| | Gesamtaldehyd-Basis | Aldehydhydrat-Basis |
|--|----------------------|----------------------|
| Propionaldehyd | | |
| k_0 (25°), $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | 0,0545 | 0,134 |
| k_1 (25°), $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | 0,0920 | 0,225 |
| k_0 (10°), $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | 0,0136 | 0,0244 |
| k_1 (10°), $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | 0,0258 | 0,0462 |
| E_0 , kcal | 15,6 | 19,1 |
| A_0 , $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | $1,5 \times 10^{10}$ | $1,3 \times 10^{13}$ |
| E_1 , kcal | 14,3 | 17,8 |
| A_1 , $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | $2,8 \times 10^9$ | $2,5 \times 10^{12}$ |
| Acetaldehyd | | |
| k_0 (25°), $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | 0,0200 | 0,0408 |
| E_0 , kcal | 15,1 | 17,6 |
| A_0 , $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | $2,3 \times 10^9$ | $3,2 \times 10^{11}$ |

berechnet auf Hydrat-Basis, hat eine für bimolekulare Reaktionen «normale» Grösse [11], derjenige für Propionaldehyd ist relativ hoch. Es fragt sich aber, ob tatsächlich ein so grosser Unterschied zwischen den Stossfrequenzfaktoren besteht, da für eine genaue Berechnung weitere Daten für die Temperaturabhängigkeit der Propionaldehydreaktion und sehr genaue Werte der Hydratationskonstanten der Aldehyde erforderlich sind.

SUMMARY

The rate of oxidation of aqueous propionaldehyde by bromine has been measured potentiometrically at two temperatures. The reaction is first order in propionaldehyde and free bromine respectively and is catalysed by acetate ions. Tribromide ions are inactive.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. BUGARSZKY, Z. physik. Chem. 48, 63 (1904).
- [2] B. PERLMUTTER-HAYMAN & Y. WEISSMANN, J. Amer. chem. Soc. 84, 2323 (1962).
- [3] L. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 2639 (1958).
- [4] P. T. MCTIGUE & J. M. SIME, J. chem. Soc. 1963, 1303.
- [5] B. G. COX & P. T. MCTIGUE, Austral. J. Chemistry 17, 1210 (1964).
- [6] R. P. BELL & R. R. ROBINSON, Proc. Royal Soc. 270 A, 411 (1962); J. R. ATKINSON & R. P. BELL, J. chem. Soc. 1963, 3260.
- [7] G. JONES & S. BAECKSTROEM, J. Amer. chem. Soc. 56, 1517 (1934).
- [8] D. B. SCAIFE & H. J. V. TYRRELL, J. chem. Soc. 1958, 386.
- [9] H. A. LIEBHAVSKY, J. Amer. chem. Soc. 61, 3513 (1939).
- [10] L. C. GRUEN & P. T. MCTIGUE, J. chem. Soc. 1963, 5217.
- [11] A. A. FROST & R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, John Wiley and Sons, Inc., New York 1962, p. 75.

4) Bei der Reaktion von Propionaldehyd mit Brom in 1M CH_3CO_2Na -0,1M CH_3CO_2H Puffer trat ausschliesslich Oxydation zu Propionsäure ein; in Abwesenheit von Acetat war das gleiche der Fall.