

Nukleophile Additionen an Doppelbindungssysteme II.¹ Die Kinetik der Reaktion aromatischer Aldehyde mit Sulfit

Sukumar Basu, Peter Schuster* und Peter Wolschann

Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 14. Oktober 1980. Angenommen 28. Oktober 1980)

Nucleophilic Addition to Double Bond Systems, II. Kinetics of the Reaction of Sulfit with Aromatic Aldehydes

The rate constants of the addition of sulfit to aromatic aldehydes have been measured directly at $pH=7$ using stopped flow and temperature jump methods.

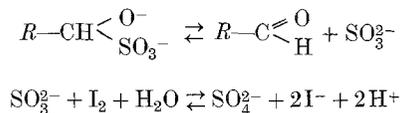
(Keywords: Aromatic aldehydes; Nucleophile addition; Stopped flow; Temperature jump)

Einleitung

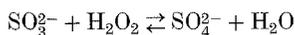
Die nukleophile Addition an die C=O-Doppelbindung ist eine wichtige Reaktion in der organischen Chemie und in der Biochemie. Eine dieser Additionsreaktionen, die zur Charakterisierung und Reinigung von Aldehyden und Ketonen dient, und zwar die Addition von Sulfit an dieselben, ist trotz mannigfacher Untersuchungen noch nicht zufriedenstellend analysiert. Die Gleichgewichtslage und die Kinetik der Dissoziation des Benzaldehyd—Sulfit-Systems wurde zuerst von Stewart und Donally²⁻⁴ mit Hilfe von jodometrischen Titrationen untersucht, später die Kinetik bei zwei verschiedenen pH -Werten von Blackadder und Hinshelwood⁵ vermessen. Sousa und Margerum⁶ bestimmten ebenfalls Geschwindigkeitskonstanten bei $pH 5$, wobei sich die Meßwerte erheblich von den früher publizierten unterschieden. Geneste, Lamaty und Roque⁷⁻⁹ studierten in einigen Arbeiten den kinetischen Isotopeneffekt der Dissoziation verschiedener Bisulfitadditionskomplexe, und zwar im Hinblick auf sterische Einflüsse auf das Reaktionszentrum. Eine Messung der pH -unabhängigen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten wurde von Green und

*Hine*¹⁰ am Isobutylaldehyd durchgeführt. *Young* und *Jencks*¹¹ veröffentlichten Daten über katalytische Einflüsse von Basen und Kationen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Additionskomplexes.

In den meisten der erwähnten Arbeiten wird die Dissoziation des Aldehyd—Sulfitaddukts durch die Jod—Sulfit-Reaktion initiiert und der Reaktionsablauf über die Abnahme der Jodkonzentration optisch verfolgt:



Voraussetzung dafür ist, daß der zweite Reaktionsschritt wesentlich rascher abläuft, was für *pH*-Werte bis *pH* = 9 gültig ist¹². In einer alternativen Untersuchung wird der Additionskomplex mit H_2O_2 zerstört¹¹:



Die Geschwindigkeit des Additionsschrittes wird bei diesen Methoden mit Hilfe der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten berechnet, wobei sich jedoch die Fehler in der Bestimmung der beiden Konstanten akkumulieren; die direkte Messung der Geschwindigkeitskonstanten für die Addition erweist sich als schwierig, da die Konzentrationen von Sulfit- und Bisulfit auf Grund der leichten Oxidierbarkeit besonders zwischen *pH* = 8 und *pH* = 10 und der zusätzlichen Assoziationen und Lösungsmittelreaktionen bei niedrigen *pH*-Werten eine relativ große Fehlerbreite aufweisen. Der Einsatz von Stopped-Flow- und Temperatursprungmethode gestattet eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Addition. In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse für die Addition von Sulfit an aromatische Aldehyde bei *pH* = 7 berichtet.

Experimentelles

Die aromatischen Aldehyde wurden durch Vakuumdestillation oder Sublimation gereinigt. Die Sulfitlösung wurde durch Einwaage von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und durch Auflösen in frisch destilliertem Wasser unmittelbar vor der Messung bereitet und laufend einer jodometrischen Gehaltsbestimmung unterzogen. Der *pH*-Wert wurde mit Pufferlösungen (Merck) und zusätzlich mit kleinen Mengen Natronlauge eingestellt und stets überprüft. Die Ionenstärke betrug bei allen Lösungen 0,1 *M*.

Die *pH*-Werte der Meßlösungen wurden mit einem *pH*-Meter der Fa. Radiometer und einer Glaselektrode GK 2322C bestimmt.

Die UV-Absorptionen wurden auf einem Perkin-Elmer UV-Spektrometer Coleman 575 und auf einem Zeiss PMQ II-Spektralphotometer vermessen. Die Extinktionswerte der Aldehyde mußten in bezug auf die Eigenabsorption der

Puffer- und der Sulfitlösungen korrigiert werden. Die Meßtemperatur betrug 25 °C.

Die Temperatursprungexperimente wurden auf einer Anlage SBA 7 der Meßanlagen GmbH Göttingen durchgeführt. Die Anfangstemperatur betrug 23,3 °C, der Temperatursprung bei 25 kV 1,7 °C. Die Meßdaten wurden auf einem schnellen Zwischenspeicher, einem Transientenrecorder (Modell 508, Fa. Biomation) gespeichert und nach Digitalisierung und Konvertierung auf ASCII-

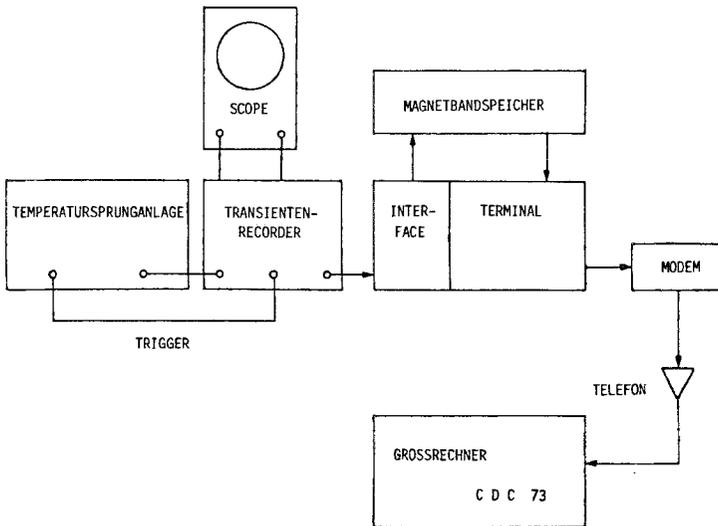


Abb. 1. Schema der Datenauswertung für Temperatursprungexperimente

Symbole auf einen Massenspeicher (Magnetband) übertragen (Abb. 1). Die endgültige Auswertung erfolgte nach Übertragung der Daten über ein Terminal (Silent 700 ASR, Fa. Texas Instruments) auf einer Großrechenanlage (CDC 73 des Interfakultären Rechenzentrums der Universität Wien) mit Hilfe einer Least-Square-Analyse. Die so erhaltenen reziproken Relaxationszeiten wurden entsprechend der Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit

$$\tau^{-1} = k_{12} \cdot (c_A + c_{\text{SO}_3^-}) + C$$

$c_A, c_{\text{SO}_3^-}$ = Gleichgewichtskonz. von Aldehyd und Sulfit.

gegen $(c_A + c_{\text{SO}_3^-})$ aufgetragen. Bei größerem Überschuß an Sulfit kann dieser Ausdruck durch die Einwaagekonzentration an Sulfit $c_{\text{SO}_3^{2-}}$ ersetzt werden. Der Anstieg der Geraden liefert die Geschwindigkeitskonstante des Additionsschrittes. Abb. 2 zeigt einen Computerplot mit Vergleich von experimenteller und angepaßter Relaxationszeit, sowie eine Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen.

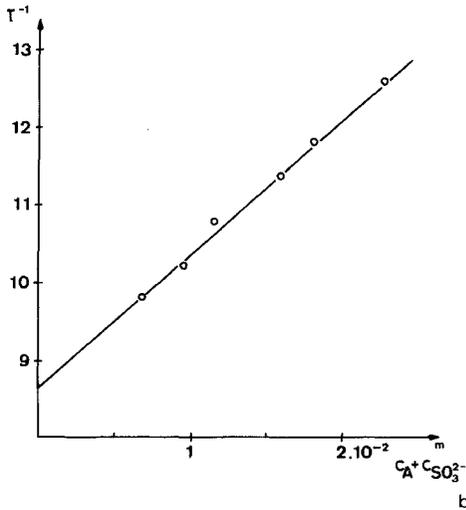
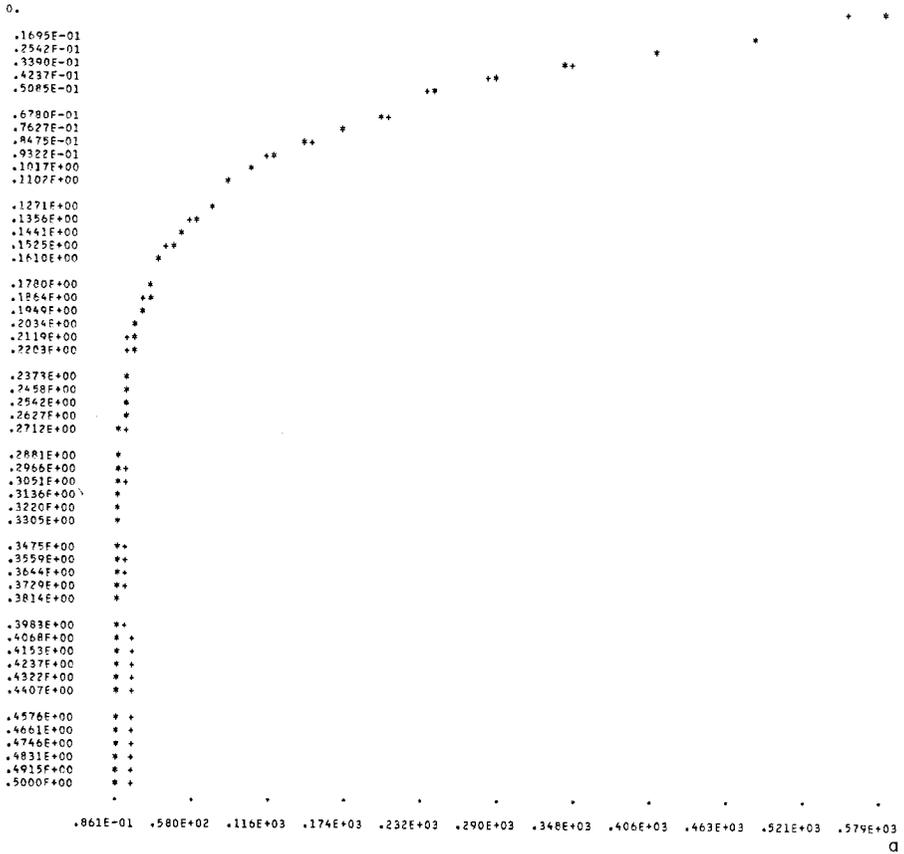


Abb. 2. *a* Computerplot eines typischen Temperatursprungexperimentes (+) mit numerischer Anpassung (×); *b* reziproke Relaxationszeiten von Temperatursprungexperimenten an *p*-Dimethylaminobenzaldehyd aufgetragen gegen die Gleichgewichtskonzentrationen von Aldehyd und Sulfit (25 kV, $T = 23,3^\circ\text{C}$, Konzentrationen mol/l, reziproke Relaxationszeiten in s^{-1})

Die Stopped-Flow-Experimente wurden auf einer Anlage der Fa. Durrum (D 110) bei 25 °C durchgeführt. Das Photomultiplier-Signal wurde als Millivolt-Ausgangssignal auf einem Textronix-Speicher-Oscilloskop aufgezeichnet. Die Anfangsanstiege der Zeitabhängigkeit der Extinktion wurden zur Bestimmung von k_{12} verwendet (Abb. 3)

$$\frac{1}{c_A^0} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k_{12} \cdot c_{\text{SO}_3^{2-}}^0$$

Auch die letzten 10% der Extinktionsänderung, die einem „Quasirelaxationsbereich“ entsprechen, wurden analog dem Temperatursprungexperiment ausgewertet.

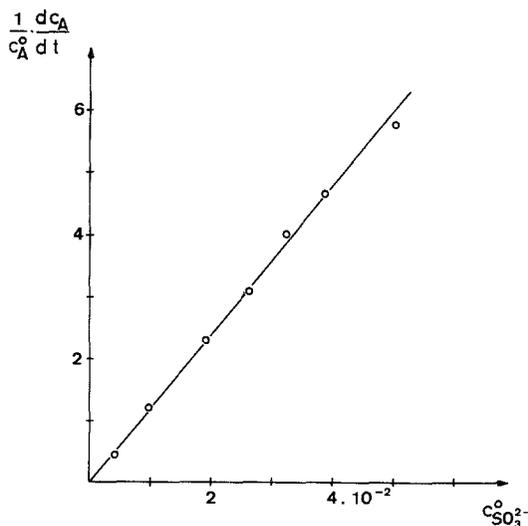
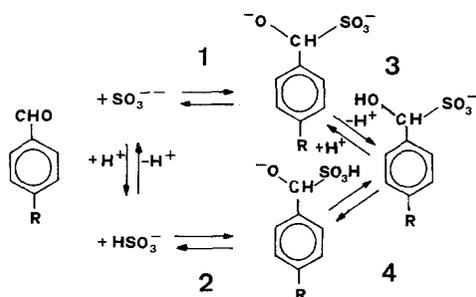


Abb. 3. Anfangsanstiege von Stopped-Flow-Experimenten an *p*-Dimethylaminobenzaldehyd ($T = 25$ °C, Konzentrationen in mol/l)

Ergebnisse und Diskussion

Aldehyde reagieren mit Sulfit allgemein nach folgendem Reaktionsschema (s. Formelbild):



Die Addition des stärkeren Nucleophils SO_3^{2-} erfolgt bevorzugt und wesentlich schneller als die Addition von HSO_3^- . Da SO_3^{2-} und HSO_3^- in einem pH -abhängigen Gleichgewicht stehen ($pK = 7,2$), weist die Additions-geschwindigkeit ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom pH -Wert auf; bei niedrigen pH -Werten ist die Konzentration an SO_3^{2-} sehr klein, und die entsprechende bimolekulare Reaktion läuft sehr langsam ab. Im neutralen und basischen Bereich erfolgt die Addition rascher, wobei das entstehende Dianion unter Addition eines Protons weiterreagiert. Da die entstehende Sulfonsäure eine relativ schwache Base ist

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Sulfit an verschiedene aromatische Aldehyde bei pH 7*

R	$k_{12}(\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ aus Anfangsanst. Stopped-Flow-Exp.	$k_{12}(\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ Relaxationsbereich Stopped-Flow-Exp.	$k_{12}(\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ Temperatur- sprung-Exp.
— $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	330	325	440
— OCH_3	3,270	3,330	3,380
— H			11,200
— Cl	24,050	25,200	24,400
— NO_2	*	*	104,000

* Reaktion zu schnell für Stopped-Flow-Technik.

(pK 10), ist der Reaktionsweg (1) und (3) für den Großteil des pH -Bereiches gültig. Die Protonentransferschritte (3) und (4) sind diffusionskontrolliert und als solche wesentlich schneller als der Primäradditionsschritt (1). Die durch den Temperatursprung beobachtbare Relaxationszeit ist daher im wesentlichen die Relaxation des Schrittes (1), jedoch ist die Konstante C nicht gleichzusetzen mit der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion, wie dies in einer isolierten bimolekularen Addition der Fall wäre, sondern sie ist abhängig von den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsschritte (3) und (4). Die aus den Stopped-Flow-Experimenten erhaltenen Anfangsanstiege sind sowohl von Anfangskonzentration an Aldehyd als auch von der an Sulfit abhängig und lassen daher auch den Reaktionsschritt (1) als geschwindigkeitsbestimmend erkennen. Da die aromatischen Aldehyde praktisch nicht hydratisiert vorliegen, spielt diese Reaktion keinerlei Rolle, zumal die hydratisierte Form des Aldehyds nicht mit Sulfit oder Bisulfit weiterreagieren kann. Es gibt weiters keinerlei experimentellen Hinweis für einen wesentlichen Anteil der direkten Addition des Bisulfitanions an aromatische Aldehyde; auch im Bereich niedriger pH -

Werte ist die Additions­geschwindigkeit einzig abhängig von der um Zehnerpotenzen geringeren Konzentration an Sulfit.

Tabelle 1 gibt die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Sulfit an verschiedene aromatische Aldehyde wieder. Der Substituent R am Aromaten ist von großem Einfluß auf die Konstante k_{12} : Abb. 4 zeigt die Auftragung von $\lg k_{12}$ gegen σ^+ -*Hammett*-Werte. Die Steigung

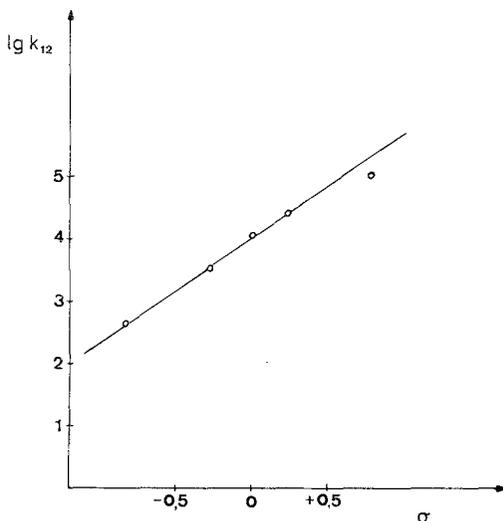


Abb. 4. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} mit σ^+ (nach *Hammett*)

der resultierenden Geraden ergibt den Wert für die Reaktionskonstante von $\rho = +1,78$. Dieser Wert liegt zwischen den ρ -Werten für die Addition an Aldehyde von: $\text{BH}_4^- \rho = 3,04^{13}$, $\text{CN}^- \rho = 2,33^{14}$ und Semicarbazid $\rho = 0,91$ ($pH = 1,75$)¹⁵.

Dank

Für die experimentelle Unterstützung danken wir Frau *H. Martinek* und Frau *E. Liedl*. Die vorliegende Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich unterstützt (Projekt 1056).

Literatur

- 1 Teil 1: *Schreiber, B., Martinek, H., Wolschann, P., Schuster, P.*, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 4708 (1979).
- 2 *Stewart, T. D., Donnally, L. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2333 (1932).
- 3 *Stewart, T. D., Donnally, L. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3555 (1932).

- ⁴ *Stewart, T. D., Donnally, L. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3559 (1932).
- ⁵ *Blackadder, D. A., Hinshelwood, C.*, J. Chem. Soc. **1958**, 2720.
- ⁶ *Sousa, J. A., Margerum, J. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3013 (1960).
- ⁷ *Lamaty, G., Roque, J. P.*, Tetrahedron Letters **1967**, 5293.
- ⁸ *Geneste, P., Lamaty, G., Roque, J. P.*, Tetrahedron **27**, 5539 (1971).
- ⁹ *Geneste, P., Lamaty, G., Roque, J. P.*, Recl. Trav. Chim. Pays Bas **91**, 188 (1972).
- ¹⁰ *Green, L. R., Hine, J.*, J. Org. Chem. **39**, 3896 (1974).
- ¹¹ *Young, P. R., Jencks, W. P.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 1206 (1977).
- ¹² *Bünau, G. v., Eigen, M.*, Z. f. Phys. Chem. NF **32**, 27 (1962).
- ¹³ *Bowden, K., Hardy, M.*, Tetrahedron **22**, 1169 (1966).
- ¹⁴ *Baker, J. W., Hopkins, H. B.*, J. Chem. Soc. **1949**, 1089.
- ¹⁵ *Anderson, B. M., Jencks, L. P.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1775 (1960).