

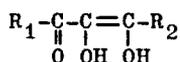
ELEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG DER HYDRATISIERUNGSGESCHWINDIGKEIT VON  
DEHYDROREDUKTONEN

K. Kretzschmar, W. Jaenicke

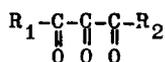
(Received in Germany 10 July 1969; received in UK for publication 18 August 1969)

Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
852 Erlangen, Schuhstr. 19.

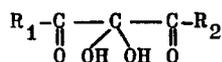
Bei der Oxidation von Reduktonen I in wässrigem Medium ist als primäres Oxidationsprodukt das Hydrat III des entsprechenden Dehydroreduktons II fassbar.



I

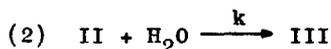


II



III

Der Gesamtvorgang gliedert sich in die folgenden Stufen:



Reaktion (2) verläuft in wässrigem Medium als Pseudoreaktion 1. Ordnung mit  $k^* = k(H_2O)$  und ist sehr schnell. Die Kinetik lässt sich jedoch elektrochemisch unter Verwendung rechteckiger Stromimpulse mit Stromumkehr untersuchen<sup>1)</sup>. In diesem Fall dient ein anodischer Strom als Oxidationsmittel.

Der Konzentrationsverlauf bei einer der Oxidation nachgelagerten Reaktion 1. Ordnung ist theoretisch von Berzins und Delahay berechnet worden<sup>2)</sup>. Die Theorie ist praktisch anzuwenden, indem durch einen rechteckigen Stromimpuls (Stromdichte  $i_1$ ) das Zwischenprodukt II an der Elektrodenoberfläche

erzeugt wird. Dieses diffundiert und reagiert gleichzeitig gemäss (2). Wird die Stromrichtung nach einem Zeitintervall  $t$  umgekehrt (Stromdichte  $i_2$ ), so lässt sich das noch vorhandene Zwischenprodukt II aus dem Spannungs-Zeitverlauf bestimmen. Es tritt nämlich ein Spannungssprung auf, wenn das Zwischenprodukt II an der Elektrodenoberfläche gerade völlig reduziert ist. Das zugehörige Zeitintervall  $\tau$  (Transitionszeit) ist ein Mass für die Konzentration. Das Zeitintervall  $t$  muss so gewählt werden, dass  $t < \tau$ . Die Geschwindigkeitskonstante  $k^*$  ergibt sich aus der Bestimmungsgleichung<sup>3)</sup>

$$i_1 \operatorname{erf}(k^*(t+\tau))^{1/2} = (i_1+i_2) \operatorname{erf}(k^*\tau)^{1/2} \quad (3)$$

wobei

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^u e^{-z^2} dz$$

Sie lässt sich graphisch lösen<sup>1)</sup>.

Für die Messungen wurde eine Weiterentwicklung der in 1) beschriebenen Anordnung benutzt. Als Elektrode dient ein hängender Quecksilbertropfen. Die für einige Reduktone<sup>4)</sup> gemessenen Werte von  $k^*$  sind in Tabelle 1, Spalte 3 zusammengestellt. Die Versuche wurden bei 25°C in Lösungen folgender Zusammensetzung durchgeführt: Leitsalz 0,1 m  $\text{KNO}_3$ , Phosphatpuffer 0,05 m (pH 6,67), Reduktonkonzentration  $10^{-3}$  m.

Tabelle 1: Hydratisierungsgeschwindigkeit von Dehydroreduktionen bei 25°C.

Verbindung	$R_1, R_2$	$k^*(\text{sec}^{-1})$	$k (\text{lMol}^{-1}\text{sec}^{-1})$
Trioseredukton	H, H	3500±350	63,0
Ascorbinsäure	$\text{CH}_2(\text{OH})-\underset{\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{OH})$	3200±350	57,6
Tetramethylreduktinsäure	$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2$	1040±110	18,7
Homotetramethylreduktinsäure	$(\text{CH}_3)_2-\underset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2$	490± 50	8,8

$R_1$  und  $R_2$  sind bei Ascorbinsäure, Tetramethylreduktinsäure und Homotetramethylreduktinsäure ringförmig mit der funktionellen Gruppe der Reduktone verknüpft.

Reaktanden und Reaktionsprodukte werden an der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Die dadurch hervorgerufene Störung lässt sich aus der Abhängigkeit  $\tau$  ( $i_2$ ) korrigieren. Sie liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Die Resultate für Ascorbinsäure stimmen gut mit dem Wert von  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{sec}^{-1}$  überein, den D. M. H. Kern<sup>5)</sup> durch Extrapolation polarographischer Messungen gewonnen hat.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k^*$  ist in reinem Wasser unabhängig von der Reduktionkonzentration. An Ascorbinsäure wurde ferner gefunden, dass  $k^*$  im Bereich zwischen pH 7,5 und 6,5 proportional der Protonenaktivität ist. Reaktion (2) ist daher als protonenkatalysiert anzusehen. Erniedrigt man die Wasserkonzentration durch Zugabe von Methanol, welches mit den Dehydroverbindungen unter den Versuchsbedingungen nicht reagiert, so sinkt die Geschwindigkeitskonstante, wie es Gleichung (2) verlangt. Der oben angegebene kinetische Ansatz trifft also zu, und  $k$  lässt sich aus  $k^*$  berechnen. Dies ist in Tabelle 1, Spalte 4 geschehen.

Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten bestätigen die Erfahrungstatsache, dass die Reaktivität der Triketoverbindungen auf Grund sterischer und induktiver Effekte in der in Tabelle 1 angegebenen Reihenfolge abnimmt. Die Stabilität der Oxidationsprodukte steigt weiterhin mit zunehmender Substitution der in  $\alpha$ -Stellung befindlichen Kohlenstoffatome, weil keine Enolisierung mehr möglich ist.

Die Substanzen wurden uns von Herrn Dipl.-Chemiker Peter Beyer, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

## Literatur

- 1.) W. Jaenicke, H. Hoffmann, Z. Elektrochem., 66, 803 (1962).  
(dort weitere Literatur).
- 2.) P. Delahay, T. Berzins, C.C. Mattax, J. Amer. Chem. Soc., 75,  
5319 (1954).
- 3.) O. Dracka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 25, 338, (1960).
- 4.) P. Beyer, Diplomarbeit 1968, Erlangen-Nürnberg.
- 5.) D.M.H. Kern, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1011 (1954).