

Mechanismus der Oxidation von Semicarbazid mittels N-Chlorbenzamid

Von

Bachan S. Rawat und Mabesh C. Agrawal

Department of Chemistry, Harcourt Butler Technological Institute,
Kanpur, Indien

(Eingegangen am 30. Juli 1975;
in endgültiger Form am 29. September 1975)

Oxidation Mechanism of Semicarbazide by N-Chlorobenzamide

The kinetics of oxidation of semicarbazide by N-mono-chlorobenzamide was investigated in hydrochloric acid medium. The reaction follows first order dependence in N-chlorobenzamide, semicarbazide and hydrogen ions. Methanol increases the rate while increase in ionic strength has little effect on the reaction rate. A mechanism involving the interaction between protonated N-chlorobenzamide and semicarbazide in the rate determining step is suggested.

N-Chlorbenzamid (*NCB*) ist von *Singh* und Mitarbeitern¹ als Reagens für die oxidimetrische Bestimmung verschiedener anorganischer und organischer Substanzen verwendet worden. Die Oxidationen wurden in sauren Lösungen, worin N-Chlorbenzamid recht stabil ist, durchgeführt. In alkalischen Lösungen zersetzte sich das Reagens zu Diphenylcarbamid². Einer Literaturzusammenstellung war jedoch zu entnehmen, daß noch keine Arbeit über den Mechanismus solcher Oxidationen referiert wurde.

Die oxidimetrische Bestimmung von Semicarbazid (*SCA*) mit Cer(IV)³, Vanadin(V)⁴, Jodat⁵, Hypochlorit⁶ und Peroxydisulfat⁷ wurde beschrieben. Bei allen diesen Reaktionen erfolgt quantitative Oxidation zu CO₂, N₂ und Ammoniak. Es wird erwähnt, daß Semicarbazid durch *NCB* in starker HCl-Lösung quantitativ oxidiert wird. In der vorliegenden Mitteilung werden die Ergebnisse einer systematischen kinetischen Untersuchung der Reaktion von Semicarbazid mit N-Chlorbenzamid mitgeteilt und es wird versucht, den Mechanismus der Oxidation aufzuklären.

Experimenteller Teil

N-Chlorbenzamid wurde nach Literaturangaben^{8, 2} dargestellt. Für eine gestellte Vorratslösung, die in einer dunklen Flasche aufbewahrt wurde, wurde Methanol (p. A., B. D. H.) verwendet. Auch Semicarbazid war ein p. A.-Präparat von B. D. H. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titration des *NCB* mit 0,01*M*-Na₂S₂O₃ verfolgt. Die Reaktionsgefäße aus Jenaer Glas waren gegen Licht durch schwarzen Lack geschützt. Als Lösungsmittel diente, wenn nicht anders angegeben, ein Gemisch von Methanol mit doppelt destill. Wasser (1 : 4).

Stöchiometrie

Reaktionsgemische mit 0,02*M*-*NCB*, 0,004*M*-*SCA* und 0,2*M*-HCl wurden 6 Stdn. lang auf 40° gehalten. Gleichzeitig lief eine Blindprobe (Oxidans + HCl), um eine Korrektur für die thermische Zersetzung von *NCB* anbringen zu können. Die Bestimmung des nicht-umgesetzten *NCB* zeigt, daß ein Übergang von insgesamt vier Elektronen stattfindet, wie schon für die Oxidation von *SCA* mit diesem und mehreren anderen Oxidationsmitteln (loc. cit.) berichtet wurde. Die Stöchiometrie kann wie folgt dargestellt werden:



Ergebnisse

Der kinetische Verlauf der Oxidation von Semicarbazid durch N-Chlorbenzamid wurde, ausgehend von verschiedenen Konzentrationen der Reaktanten (Tab. 1), untersucht. Die Reaktionen verlaufen in bezug auf *NCB* nach erster Ordnung, und log-Zeit-Diagramme ergaben Gerade bis zu zwei Halbwertszeiten. Ein Anstieg der Semicarbazid-Konzentration führt zu einer proportionalen Geschwindigkeitserhöhung und der Durchschnittswert von $k_1/[\text{SCA}]$ wurde in 0,2*M*-HCl zu $(27,8 \pm 1,8 \cdot 10^{-3}) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

In HCl ließ sich eine Reaktionsordnung von ungefähr 1 feststellen. Um den Einfluß von H⁺- und Cl⁻-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit getrennt beurteilen zu können, wurde der Effekt von H⁺-Ionen bei konstantem [Cl⁻] und der von Cl⁻-Ionen bei konstantem [H⁺] untersucht. Die Ergebnisse (Tab. 2) zeigen, daß H⁺-Ionen katalytische Wirkung erster Ordnung ausüben, während Cl⁻-Ionen nur geringen Einfluß haben. Für $k_1/[\text{H}^+]$ wurde ein Durchschnittswert von $(27,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Der Einfluß von Methanol und Perchlorat wurde untersucht. Es zeigte sich, daß Methanol die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, während ein Anstieg der Ionenstärke nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat (Tab. 3). Auch der Temperatureffekt wurde untersucht und dabei die Geschwindigkeitskonstanten (k_1) zu

Tabelle 1. *Einfluß der Konzentration der Reaktanten*

Vers.	$10^2 [SCA]$ M	$10^3 [NCB]$ M	$10 [HCl]$ M	$10^5 k_1$ s^{-1}
1	1,2	4,0	2,0	35,5
2	1,6	4,0	2,0	45,3
3	2,0	4,0	2,0	55,6
4	2,8	4,0	2,0	73,3
5	4,0	4,0	2,0	118
6	2,0	2,4	2,0	47,8
7	2,0	3,2	2,0	51,6
8	2,0	5,6	2,0	53,5
9*	2,0	4,0	1,0	47,6
10*	2,0	4,0	1,5	58,3
11*	2,0	4,0	2,0	88,3
12*	2,0	4,0	2,5	126
13*	2,0	4,0	3,0	138

* Mit 1,2M-NaClO₄-Zusatz.Tabelle 2. *Einfluß der H⁺^a und Cl⁻^b-Ionen-Konzentrationen*

$10 [H^+]$ M	$10^5 k_1$ s^{-1}	$[Cl^-]$ M	$10^5 k_1$ s^{-1}
0,8	21,4	0,28	63,6
1,0	28,3	0,32	65,9
1,2	32,4	0,36	68,6
1,6	43,5	0,40	71,7
2,2	59,8	0,48	74,6

^a $[NCB] = 4 \cdot 10^{-3}M$, $[SCA] = 2 \cdot 10^{-2}M$, $[Cl^-] = 0,22M$ und $\mu = 0,22$, stabilisiert mittels NaCl.^b $[NCB] = 4 \cdot 10^{-3}M$, $[SCA] = 2 \cdot 10^{-2}M$, $[H^+] = 0,2M$ und $\mu = 0,6$, stabilisiert mittels NaClO₄.

27,2, 41,8, 55,6, 82,1 und $120 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ bei 30, 35, 40, 45 bzw. 50° gemessen. Die Aktivierungsenergie für den Oxidationsprozeß wurde als 15,1 kcal/mol gefunden.

Diskussion

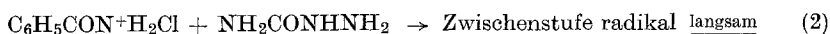
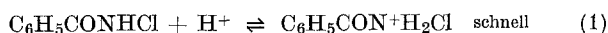
N-Haloamide bilden bekanntlich aus Halogenwasserstoffsäuren Halogen. Gewöhnlich werden dabei die Halogene über die Zwischenstufe eines protonierten N-Haloamids⁹ gebildet und dem entspricht auch

Tabelle 3. *Einfluß von Methanol und Natriumperchlorat*^a

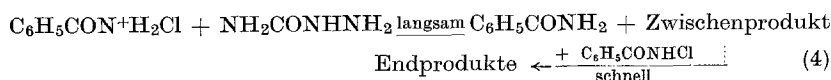
Methanol %	$10^5 k_1$ s^{-1}	$NaClO_4$ M	$10^5 k_1$ s^{-1}
10	27,2	—	27,8
20	30,7	0,20	29,1
30	39,9	0,40	30,3
40	54,5	0,60	31,1
50	57,9	0,80	35,3

^a $[NCB] = 4 \cdot 10^{-3}M$, $[SCA] = 2 \cdot 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,10M$.

die spezifische katalytische Wirkung von HX auf ihre Bildungsgeschwindigkeit. Die Oxidation von Semicarbazid durch NCB zeigt eine Abhängigkeit erster Ordnung von H^+ -Ionen, dagegen ist der Effekt von Cl^- -Ionen zu vernachlässigen. Deshalb ist anzunehmen, daß die Oxidation von Semicarbazid durch protoniertes NCB , nicht durch freies Chlor erfolgt. Ein interessantes Merkmal dieses Systems ist seine Fähigkeit, die Vinylpolymerisation zu initiieren, was auf einen homolytischen Oxidationsverlauf hindeutet. Folgende Reaktionsschritte können angenommen werden:

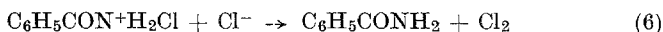


Die heterolytische Oxidation durch Haloamide ist mit Halogen als Oxidans beschrieben worden¹⁰. Da der langsame Schritt bei der Oxidation von Semicarbazid einen 2-Elektronen-Übergang bildet, kann die Möglichkeit eines heterolytischen Reaktionsablaufs allein auf Grund der beobachteten Vinylpolymerisation nicht ausgeschlossen werden. Bei einem solchen Mechanismus wären die Reaktionsschritte (2) und (3) als (4) und (5) darzustellen.



Beide Schemata erklären die beobachteten kinetischen Resultate. Der zu vernachlässigende Salzeffekt und der positive Effekt von Methanol¹¹ im vorliegenden System ist in Übereinstimmung mit der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion zwischen einem positiv geladenen Ion und einem Molekül. Dagegen ist eine leichte Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten mit ansteigenden Konzentrationen von NCB und

Cl^- einer Nebenreaktion zuzuordnen, nämlich der Zersetzung des Oxidans nach folgendem Schema⁹:



Es ist also zu beachten, daß einerseits der 2-Elektronen-Übergang für eine heterolytische Oxidation spricht, während andererseits die Vinylpolymerisation einen homolytischen Reaktionsverlauf vermuten läßt. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die Natur der Zwischenstufen noch nicht genau bekannt ist, ist es schwierig, einen der beiden Mechanismen abzulehnen. Weitere Untersuchungen werden vielleicht die Natur der angenommenen Zwischenstufen aufklären.

Unser Dank gilt Dr. *S. D. Shukla*, Direktor, für die Ermöglichung dieser Untersuchungen und Dr. *A. Ghosh* vom Department of Plastics Technology für seine Hilfe bei der Durchführung des Vinylpolymerisations-Tests.

Literatur

- ¹ *B. Singh, B. S. Verma* und *L. R. Sapra*, Z. anal. Chem. **196**, 323 (1963).
- ² *G. R. Elliot*, J. Chem. Soc. **121**, 203 (1922).
- ³ *B. Singh*, Anal. Chim. Acta **17**, 467 (1957).
- ⁴ *B. Singh* und *S. S. Sahota*, Anal. Chim. Acta **17**, 285 (1957).
- ⁵ *W. R. McBride, R. A. Henry* und *S. Skolinik*, Anal. Chem. **25**, 1042 (1953).
- ⁶ *B. Singh, S. S. Sahota* und *S. Singh*, Z. anal. Chem. **160**, 429 (1958).
- ⁷ *B. Singh, S. S. Sahota* und *I. Singh*, Z. anal. Chem. **162**, 256 (1958).
- ⁸ *R. L. Datta* und *J. Ghosh*, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1044 (1913).
- ⁹ *E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, Quart. Revs. Chem. Soc. **6**, 34 (1952).
- ¹⁰ The Chemistry of Amides, ed. by *J. Zabicky*, Interscience (1970).
- ¹¹ *K. J. Laidler* und *H. Eyring*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **39**, 303 (1940).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. M. C. Agrawal
Department of Chemistry
Harcourt Butler Technological Institute
IND-208002 Kanpur
India