

Polarographisches Verhalten von 1,2,3-Cyclohexantriontrioxim in sauren Lösungen

**Ferenc Mánok, Csaba Várhelyi*, András Benkó
und Maria Tarsoly-Magyari**

Chemische Fakultät, Babeş-Bolyai-Universität,
R-3400 Cluj-Napoca, Rumänien

(Eingegangen 9. November 1977)

Polarographic Behaviour of 1,2,3-Cyclohexanetrione Trioxime in Acidic Solutions

The deoximation kinetics of 1,2,3-cyclohexanetrione trioxime was studied polarographically in 0.5 and 1.0M-HClO₄ solutions. From the three vicinal oxime groups, that in position 2 is hydrolysed by protonisation, followed by water uptake and hydroxylamine loss. The probable mechanism of the deoximation was proved by the study of the polarographic behaviour of 1,2,3-cyclohexanetrione-1,3-dioxime and by means of amperometric determination of the unchanged trioxime with Ni(II)-salt.

Die α -Dioxime als sehr schwache Säuren sind sehr beständig in basischem Medium. In sauren Lösungen erleiden diese eine komplizierte Umsetzung. *Elefson* und *Gordon*¹, *Schlenskaya* und Mitarb.², bzw. *Alibina* und *Peshkova*³ haben durch UV-spektrophotometrische und potentiometrische Messungen die Protonierungskonstanten einiger aliphatischer und alicyclischer Dioxime bestimmt. Es wurde festgestellt, daß diese Konstanten für die alicyclischen Dioxime größer sind als die der aliphatischen Dioxime. Aus UV-spektrophotometrischen Messungen geht hervor, daß in stark saurem Milieu ein weitgehender Hydrolysenprozeß abläuft.

Die oben erwähnten Autoren zogen nur qualitative Schlußfolgerungen über die Umsetzungen der Dioxime in sauren Lösungen.

Wir haben beobachtet, daß die Reaktionen der Dioxime in sauren Lösungen auf polarographischem Wege leicht verfolgt werden können.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir das polarographische Verhalten des 1,2,3-Cyclohexantriontrioxims in verdünnten Perchlorsäurelösungen.

Die polarographischen Kurven des 1,2,3-Cyclohexantriontrioxims

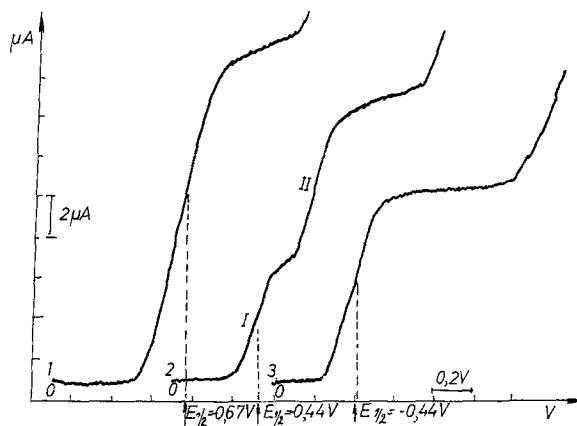


Abb. 1. 1 Polarogramm des 1,2,3-Cyclohexantriontrioxims in einer *Britton—Robinson*-Pufferlösung (pH = 6,0), 2 Polarogramm des 1,2,3-Cyclohexantriontrioxims nach 20 Min. Stehenlassen in 1,0 Mol HClO_4 (aufgenommen in Pufferlösung, pH = 6,0), 3 Polarogramm des 1,2,3-Cyclohexantrion-1,3-dioxims in einer *Britton—Robinson*-Pufferlösung (pH = 6,0)

Tabelle 1. Änderung der Diffusionsströme der 2. polarographischen Stufen mit der Zeit und einige kinetischen Parameter der Deoximierung des 1,2,3-Cyclohexantriontrioxims in 0,5 M- HClO_4

Reaktions- zeit, Sek.	Diffusions- strom (i_d) 2. Stufe, μA	$\log i_d$	$C_{\text{Triox} \cdot \text{H}_3} \cdot 10^3$ (Mol/l)	k_1 , Sek. ⁻¹
120	16,10	1,207	4,8	$4,9 \cdot 10^{-4}$
300	14,30	1,155	4,2	
600	12,40	1,093	3,7	
900	10,80	1,033	3,2	
1200	9,20	0,964	2,7	
1500	8,00	0,903	2,4	
1800	6,80	0,833	2,0	

$$C_{\text{Triox} \cdot \text{H}_3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; C_{\text{ClO}_4} = 1 \text{ Mol/l.}$$

wurden in wäßrigen Lösungen ohne und mit Behandeln mit Perchlorsäure, nach Neutralisierung, aufgenommen.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, zeigt die mit Säuren nicht behandelte Trioxim-Lösung nur eine polarographische Stufe mit $E_{1/2} = 0,67 \text{ V}$ (gegen die gesätt. Kalomelektrode). Beim Stehenlassen einer Trioxim-Lösung mit Perchlorsäure und nachfolgender Neutralisation tritt eine

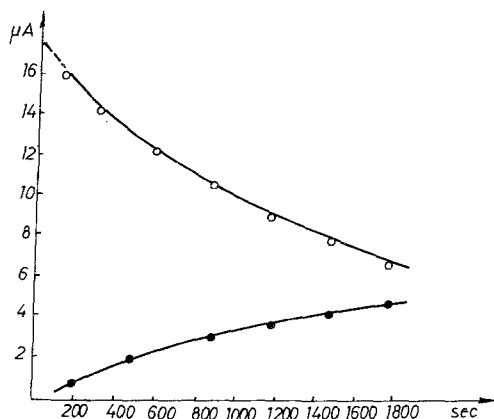


Abb. 2. Änderung der Höhe der polarographischen 1. (●) und 2. (○) Stufe mit der Zeit ($C_{\text{Triox}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$; $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ M}$)

Tabelle 2. Änderung der Diffusionsströme der 2. polarographischen Stufen mit der Zeit und einige kinetische Parameter der Deoximierung des 1,2,3-Cyclohexantrion-trioxims in 1,0 M-HClO₄

Reaktions- zeit, Sek.	Diffusions- strom (i_d) 2. Stufe, μA	$\log i_d$	$C_{\text{Triox} \cdot \text{H}_3} \cdot 10^3$ (Mol/l)	k_2 , Sek. ⁻¹
120	15,00	1,176	4,5	$7,7 \cdot 10^{-4}$
300	13,00	1,114	3,9	
600	10,36	1,015	3,1	
900	8,16	0,912	2,4	
1200	6,50	0,813	1,9	
1500	5,10	0,708	1,5	
1800	4,00	0,602	1,2	

$$C_{\text{Triox} \cdot \text{H}_3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ Mol/l}.$$

neue polarographische Welle mit einem positiveren Halbstufenpotentialwert ($E_{1/2} = -0,44 \text{ V}$ gegen GKE) auf.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Trioxims ändert sich mit der Perchlorsäure-Konzentration. Mit der Steigerung der Mineralsäurekonzentration und der Reaktionsdauer nimmt die Höhe der ersten Stufe zu, die der zweiten Stufe nimmt ab.

Die Messungsergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

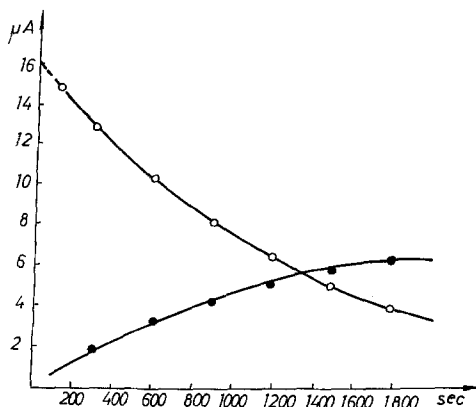


Abb. 3. Änderung der Höhe der 1. (●) und 2. (○) polarographischen Stufe mit der Zeit ($C_{\text{Triox}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$; $C_{\text{HClO}_4} = 1,0 \text{ M}$; $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ M}$)

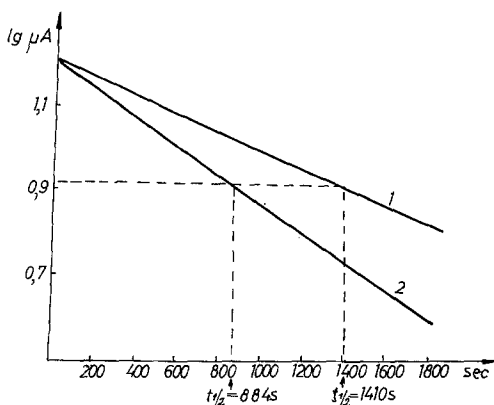


Abb. 4. Änderung der $\log I_d$ -Werte mit der Zeit bei der 2. Stufe: 1 $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ Mol/l}$, 2 $C_{\text{HClO}_4} = 1,0 \text{ Mol/l}$

Die Änderung der Intensität der Grenzströme 1 und 2 mit der Zeit ist in Abb. 2 und 3 dargestellt.

Die Darstellung der Logarithmuswerte der Höhe der 2. Stufe gegen die Zeit zeigt eine gute Linearität (Abb. 4).

Nach Literaturangaben kann man annehmen, daß die Oxime in sauren Lösungen einen Hydrolysenprozeß erleiden, bei dem Hydroxylamin frei wird.

Die gefundene erste Ordnung für die gesamte Reaktion ist in Einklang mit der Annahme, daß der langsamste Elementarprozeß eine

monomolekulare oder pseudomonomolekulare Reaktion ist und daß in Anwesenheit von Perchlorsäure nur eine Oximgruppe hydrolysiert wird. Im Falle sukzessiven oder parallelen Hydrolysenvorgänge wäre diese Linearität nicht vorhanden.

Die Frage, ob von den drei vicinalen Oximgruppen die die =N—OH-Gruppe in Stellung 1 oder in Stellung 2 entfernt wird, kann durch die amperometrische Bestimmung des nichtumgewandelten Trioxims mit Nickel(II)-Salzlösung bei verschiedenen Reaktionszeiten bzw. durch die polarographische Untersuchung des 1,2,3-Cyclohexantrion-1,3-dioxims gelöst werden.

Nach unseren Beobachtungen bilden das 1,2,3-Cyclohexantriontrioxim und das 1,2-Cyclohexandiondioxim (Nyoxim) mit Nickelsalzlösungen in schwach saurem bzw. schwach alkalischem Medium sehr schwer lösliche rotviolette Chelate mit der Zusammensetzung: $\text{Ni}(\text{Triox} \cdot \text{H}_2)_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{Nyox} \cdot \text{H})_2 \cdot (\text{Triox} \cdot \text{H}_2$ und $\text{Niox} \cdot \text{H}$ bedeuten die einmal deprotonierten Oxime). Unter solchen Bedingungen kann das 1,2,3-Cyclohexantrion-1,3-dioxim mit Nickelsalzen nicht reagieren.

Die stufenweise Verminderung der nötigen Nickel(II)-meßlösung bei der amperometrischen Titrierung und das Abnehmen der zweiten Stufe der polarographischen Kurven „2“ bestätigen, daß im Laufe des Hydrolysenprozesses nur die mittlere Oximgruppe entfernt wird.

Ein anderer Beweis dafür ist auch der Halbstufenpotentialwert der ersten polarographischen Welle $E_{1/2} = -0,44 \text{ V}$, welcher gleich dem des 1,2,3-Cyclohexantrion-1,3-dioxim (Abb. 1) ist. Diese erste Welle nimmt mit der Reaktionszeit zu. Diese Erscheinung steht im Einklang mit der Beobachtungen von *Calzolari* und *Furlani*⁴, nach welcher elektronegative Substituenten in Nachbarschaft zur Oximgruppe die elektrochemische Reduktion der =N—OH-Gruppe erleichtern (z. B. wird Acetophenonoxim bei positiverem Potentialwert reduziert als Acetoxim).

Mit Hilfe der in Abb. 3 dargestellten Geraden wurden die Halbreaktionszeiten ($t_{1/2}$) berechnet.

Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten (k_1 und k_2) bei zwei verschiedenen Perchlorsäurekonzentrationen (0,5*M* und 1,0*M*) wurden mit Hilfe der Gleichung:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

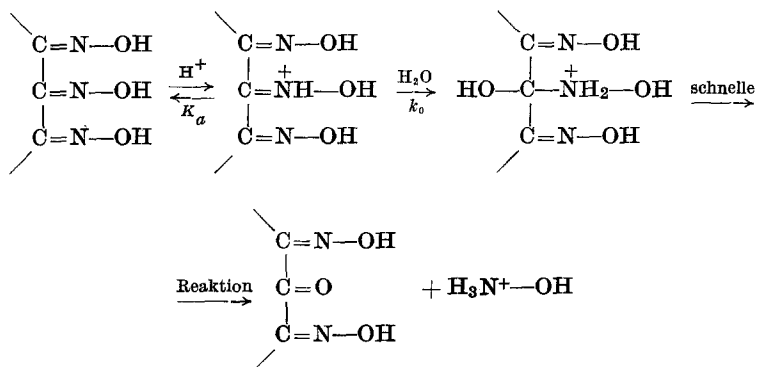
erhalten; sie nehmen mit steigender Perchlorsäurekonzentration zu.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) mit N-Basen (z. B. Hydroxylamin, Hydrazin bzw. Semicarbazid) führte *Jencks*⁵ zur Feststellung, daß die globale Geschwindigkeit der Reaktion in neutralen oder schwach sauren

Lösungen in einem großen Überschuß der entsprechenden Basen von der Dehydratation des intermediären Produktes bestimmt wird. Diese letztere Reaktion ist spezifisch und allgemein säurekatalysiert. Aus dieser Erscheinung geht hervor, daß die umgekehrte Reaktion, d. h. die Anlagerung eines Wassermoleküls an die Oximgruppe auch säurekatalysiert wäre. Bei niedrigeren pH-Werten (in saurem Medium) wird die katalytische Dehydratation so schnell, daß die globale geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die Anlagerung der Basen an der Carboxylgruppe ist.

Aus unseren kinetischen Daten über die Hydrolyse der Dioxime geht hervor, daß die Steigerung der Acidität der Lösung die Geschwindigkeit der Reaktion in viel schwächer beeinflußt als im Falle eines säurekatalytischen Prozesses erwartet wäre.

Auf Grund dieser Beobachtung haben wir das folgende Reaktionsschema angenommen:



Nach diesem Schema stellt sich als erster Schritt der Reaktion ein Vorgleichgewicht zwischen den protonierten ($\text{Triox} \cdot \text{H}_4^+$) und nicht protonierten Formen des Trioxims ($\text{Triox} \cdot \text{H}_3$) mit

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Triox} \cdot \text{H}_3]}{[\text{Triox} \cdot \text{H}_4^+]} \quad (1)$$

Die globale Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist von der Anlagerung des Wassermoleküls bestimmt. Diese Reaktion pseudoerster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_0 wird von dem pH-Wert der Lösung nicht beeinflußt. Die Protonierung des Stickstoffatoms der Oximgruppe polarisiert die C=N-Bindung und begünstigt damit die Addition des Wassermoleküls. Die schnelle Endstufe ist die Abspaltung des Hydroxylamins.

Wenn das obige Reaktionsschema gültig ist, kann man die folgenden Gleichungen aufschreiben:

$$k = \frac{k_0 \cdot [\text{H}^+']}{K_a + [\text{H}^+']} \quad (2)$$

bzw. für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{k'}{k''} = \frac{[\text{H}^+'] \cdot K_a + [\text{H}^+]'' \cdot [\text{H}^+']}{[\text{H}^+][\text{H}^+]'' + K_a[\text{H}^+]''} \quad (3)$$

(wobei k' und k'' die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten bei den Wasserstoffionenkonzentrationen $[\text{H}^+']$ und $[\text{H}^+]''$ sind). Aus dieser Gleichung folgt:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]'' \left(1 - \frac{k'}{k''}\right)}{\frac{k'}{k''}([\text{H}^+]' - [\text{H}^+]'')} \quad (4)$$

Aus den Gl. (2)–(4) und den gefundenen k_1 - und k_2 -Werten (s. Tab. 1 und 2) wurde die reale Hydrolysegeschwindigkeitskonstante (k_0) und die Aciditätskonstante K_a berechnet [$k_0 = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K_a = 1,340$ (bei 20°C)].

Im Vergleich mit dem 1,2-Cyclohexandiondioxim zeigt das Trioxim eine etwas höhere Beständigkeit gegen Hydrolyse. Für das 1,2-Cyclohexandiondioxim wurden folgende Werte erhalten: $k_0 = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K_a = 0,141$.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von 1,2,3-Cyclohexantrion-1,3-dioxim. Das Dioxim wurde durch Isonitrosierung (Äthylnitrit, Äthanol, NaNO_2 und verd. Schwefelsäure) aus Cyclohexanon erhalten⁶. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 222°C .

Das 1,2,3-Cyclohexantrion-trioxim wurde aus dem Dioxim durch Oximierung mit Hydroxylamin in methanolischer Lösung erhalten. Das rohe Trioxim wurde aus sehr wenig Wasser umkristallisiert; Schmp. 175°C (Zers.).

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Radelkis OH 102 (MOM-Budapest) durchgeführt. Die polarographische Zelle bestand aus einer Quecksilbertropfelektrode, die mit Hilfe einer N-KNO_3 -Agar-agar-Brücke mit einer gesätt. Kalomelektrode verbunden war. Die gelöste Luft wurde durch einen starken, gereinigten Methanstrom aus den Proben entfernt. Die polarographischen Messungen wurden in 0,5*N*- bzw. 1,0*N*- HClO_4 ausgeführt. Die Ionenstärke $\mu = 1,0\text{N}$ wurde mit NaClO_4 eingestellt. Konz. der Oxime: $1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$. Die Probelösungen wurden in einem Ultrathermostat bei $20 \pm 0,01^\circ \text{C}$ gehalten. Von Zeit zu Zeit wurden aliquote Teile der Lösung entnommen, mit NaOH rasch neutralisiert, mit Britton—Robinson-Pufferlösung ($\text{pH} = 7,02$) versetzt und dann polarographiert bzw. mit einer 0,01*M*- NiSO_4 -Lösung bei einem Potentialwert von $-0,9 \text{ V}$ amperometrisch titriert.

Literatur

- ¹ *P. R. Elefson und I. Gordon*, *Talanta* **14**, 409 (1967).
- ² *V. I. Shlenskaya, T. I. Tikhvinskaya und A. A. Biryukov*, *Vestnik Moskov. Univ. Ser. II. Khim.* **1970**, 337.
- ³ *A. N. Alibina und V. M. Peshkova*, *Vestnik Moskov. Univ. Ser. II. Khim.* **1970**, 260.
- ⁴ *C. Calzolari und C. Furlani*, *Triesti Sez.* **2**, 22, 43, 63 (1953); *Chem. Abstr.* **49**, 938 f. (1955).
- ⁵ *W. P. Jencks*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 475 (1959).
- ⁶ *A. Treibs und A. Kuhn*, *Chem. Ber.* **90**, 1691 (1957).