

215. Katalyse der Reaktion von Thionylchlorid mit Trichloressigsäure¹⁾

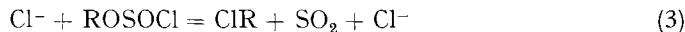
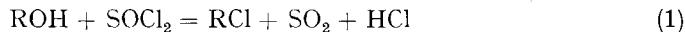
von Jan Konecny

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(13. IX. 69)

Summary. The reaction of thionyl chloride with trichloroacetic acid is catalyzed by tetraethylammonium chloride, and the rate is proportional to the concentration of the salt. The catalytic activities of tetraethylammonium chloride, pyridine hydrochloride and piperidine hydrochloride are in the ratio 1:0.4:0.3.

Die Reaktionen (1) und (2) werden häufig in Anwesenheit tertiärer Basen ausgeführt. Im Falle der Alkohole, deren Umsetzung über Alkylchlorsulfat verläuft [1],



beschleunigt das Chlorid-Ion des entstandenen Salzes (z. B. Pyridin-hydrochlorid) die Zersetzung des Zwischenprodukts durch die Reaktion (3) [1] [2]. Im Gegensatz zu der unkatalysierten Zersetzung findet beim katalysierten Vorgang Inversion der Konfiguration statt [3].

Über die Reaktion von Carboxylsäuren RCO_2H sind folgende Tatsachen bekannt: In Abwesenheit von Lösungsmitteln nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Reihenfolge $\text{R} = \text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} \gg \text{C}_6\text{H}_5 \gg \text{CCl}_3$ ab [4]; für die Chloressigsäuren gilt die Reihenfolge [5] $\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CHCl}_2 > \text{CCl}_3$ und für diverse Säuren in Nitrobenzol als Lösungsmittel [6] $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 \cong \text{C}_3\text{H}_7 \cong \text{C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_2\text{I} \cong \text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_2\text{Cl} \gg \text{CCl}_3$, wobei die Reaktivität von $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ um eine Größenordnung kleiner als die von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ist, und Trichloressigsäure überhaupt nicht angegriffen wird. Die Umsetzung von Trichloressigsäure findet aber in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen von Pyridin [4] [7] oder katalytischer Mengen von Dimethylformamid [8] statt. Die Reaktion der chlorierten Essigsäuren wird durch die suspendierten Salze NaCl , KCl und RbCl katalysiert [5], wobei die Umsetzung der Trichloressigsäure am stärksten beschleunigt wird.

Die Beobachtung über die Wirkung der Alkalimetallchloride hat uns veranlasst, die Katalyse bei der Reaktion von Trichloressigsäure eingehender zu untersuchen und zwar mit Tetraäthylammoniumchlorid, da dessen Löslichkeit in Thionylchlorid die Untersuchung des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht. Zusätzlich wurden auch Pyridin- und Piperidin-hydrochlorid als Katalysatoren untersucht.

¹⁾ Die experimentelle Arbeit wurde von den Herren W. MANGOLD und M. SIEBER ausgeführt.

Experimentelles. – Sämtliche Experimente wurden in Abwesenheit von Lösungsmittel mit 1,29 Mol $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ pro kg Reaktionsgemisch bei 60° ausgeführt. Das Gemisch samt $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ als Katalysator wurde bei Zimmertemperatur hergestellt und in einem mit Magnetrührer versehenen Kolben sofort ins Ölbad übertragen. Die erzeugten Gase wurden durch einen kleinen Rückflusskühler in ein mit einer schweren Sperrflüssigkeit (Tri-*n*-perfluorbutyl-amin) und Wasser versenches Absorptionsgefäß eingeleitet, in dem sie automatisch in der wässerigen Phase bei pH 9,2 mittels des Radiometertitrators TTTlc titriert wurden. Bei der Berechnung des Umsatzes gemäss Gleichung (2) wurde der Partialdruck von SOCl_2 in dem Gasgemisch bei der Rückflusskühler-temperatur (10°) berücksichtigt. Die anderen Katalysatoren, nämlich Pyridin und Piperidin, wurden als Basen eingesetzt, da sie kurz nach dem Anlauf der Reaktion durch das entstandene HCl in die entsprechenden Hydrochloride umgewandelt werden.

Verwendete Materialien: Thionylchlorid (FLUKA, *puriss.*), Trichloressigsäure (HOECHST), Tetraäthylammoniumchlorid (SCHUCHARDT, *reinst*), Pyridin (MERCK, *p. a.*) und Piperidin (FLUKA, *purum*). Argentometrische Titration des $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ ergab 96% der Theorie; das Äquivalentgewicht und die Elementarzusammensetzung der Trichloressigsäure entsprachen der Theorie.

Ergebnisse. – Der Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen von Tetraäthylammoniumchlorid ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Wenn man den Umsatz gegen das Produkt von Reaktionszeit und Katalysatorkonzentration aufträgt, fallen die Kurven 2, 3 und 4 fast zusammen; dementsprechend ist die Kurve von $1/t_{1/2}$, der reziproken Zeit für 50% Umsatz, gegen Katalysatorkonzentration praktisch linear, wie Fig. 2 zeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also der Katalysatorkonzentration proportional.

Ähnliche Kurven ergaben sich für die anderen Katalysatoren, wobei aber die Reaktion nur bis 80% Umsatz verlief. Basierend auf den Werten von $t_{1/2}$ bei der Katalysatorkonzentration von 0,04 Mol/kg, stehen die relativen Wirksamkeiten von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ und $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NHCl}$ im Verhältnis 1:0,4:0,3. Es ist gut bekannt, dass in nicht-wässerigen Medien die Anziehung positiver und negativer Ionen zu der Bildung von Ionenpaaren führt, deren Reaktivität sich beträchtlich von der der freien Ionen unterscheidet. Im Falle von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ ist die schwächste Ionenpaar-Bildung – und deshalb die grösste Reaktivität des Chlorids – zu erwarten, da das positiv geladene Stickstoffatom auf allen Seiten durch die Äthylgruppen abgeschirmt ist.

Der durch Fig. 1 dargestellte Reaktionsverlauf ist merkwürdig, indem die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Umsatz der Säure zunimmt. (Das Ende der Reaktion ist durch einen deutlichen Gasstoss gekennzeichnet.) Dieses Phänomen ist möglicherweise auf die Solvatation von Cl^- durch die Säure zurückzuführen, wobei die Solvatation mit zunehmendem Umsatz abnimmt, und die Reaktivität der Ionen entsprechend zunimmt²⁾. Diese Annahme könnte durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Säure geprüft werden.

Über den Reaktionsmechanismus kann mangels weiterer Kenntnisse der Reaktionskinetik nur folgendes gesagt werden: Wenn die katalytische Wirkung durch die Zersetzung des Zwischenprodukts RCO_2SOCl entsprechend Gleichung (3) zustande kommt, muss die Bildung dieses Materials eine schnelle reversible Reaktion sein, deren Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Ausgangsmaterialien liegt; denn in Abwesenheit des Katalysators findet keine messbare Entwicklung von HCl statt. Es scheint uns wahrscheinlicher, dass die Reaktion folgendermassen verläuft:

²⁾ Die mit Alkalichloriden erhaltenen Kurven [5] sind normal, indem die Geschwindigkeit mit zunehmendem Umsatz abnimmt. Das kinetische Verhalten dieser Salzsuspensionen ist aber wahrscheinlich durch die im Laufe der Reaktion sich ändernde Löslichkeit der Salze kompliziert.

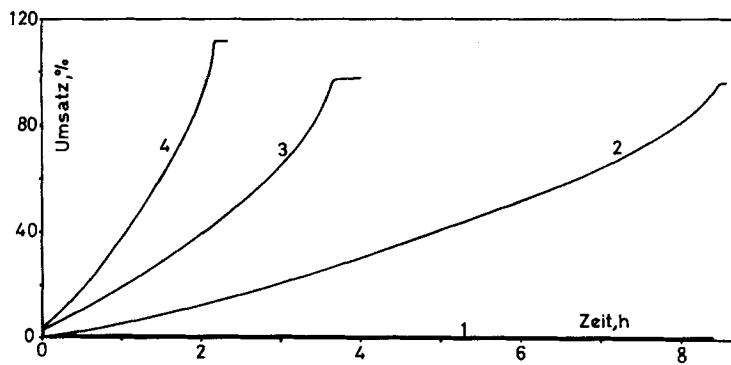
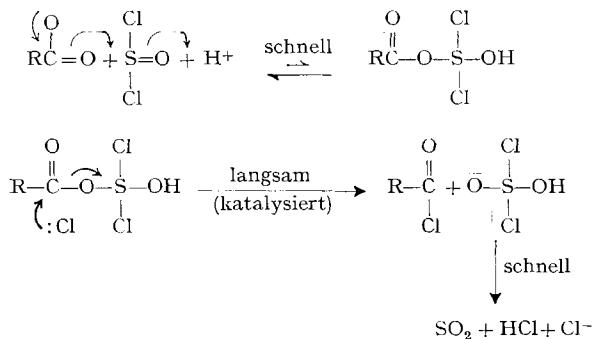


Fig. 1. Umsatz von Trichloroessigsäure mit Thionylchlorid als Funktion der Reaktionszeit unter folgenden Bedingungen:

Konzentrationen (Mol/kg Reaktionsgemisch) von Tetraäthylammoniumchlorid: (1) 0,000, (2) 0,0132, (3) 0,0285, (4) 0,0466; Anfangskonzentration der Säure 1,29 Mol/kg; Temperatur 60°

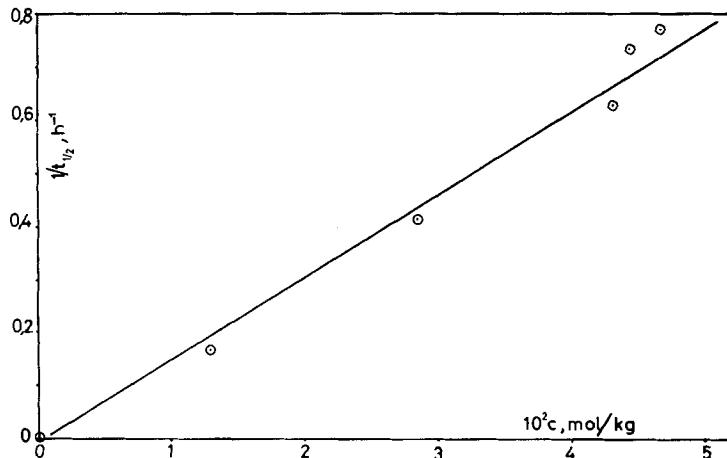


Fig. 2. Die reziproke Halblebenszeit der Säure als Funktion der Konzentration von Tetraäthylammoniumchlorid

LITERATURVERZEICHNIS

[1] W. GERARD, J. chem. Soc. 1939, 99; 1940, 218; H. F. VAN WOERDEN, Chem. Reviews 63, 557 (1963).

[2] W. GERARD, Nature 159, 263 (1947); E. S. GOULD, «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», p. 294, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1959.

[3] C. E. BOOZER & E. S. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 75, 3182 (1953).

[4] W. GERARD & A. M. THRUSH, J. chem. Soc. 1953, 2117; 1952, 741.

[5] M. YA. KRAFT & A. N. NESMEYANOV, Doklady Akad. Nauk SSSR. 109, 312 (1956).

[6] H. N. SINGH & M. A. BEG, Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 640 (1968).

[7] P. CARRE & D. LIBERMANN, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 199, 1422 (1934).

[8] H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID & H. ZOLLINGER, Helv. 42, 1653 (1959).

216. Stabilité des carboxylates de terres rares I

Furanne- et thiophène-carboxylates-2

par R. Roulet, J. Feuz et T. Vu Duc

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

(1^{er} X 69)

Summary. The stability constants of 2-furancarboxylates and 2-thiophencarboxylates of some rare earths have been determined at ionic strength 0.100 (NaClO_4) at 25.0°C by a potentiometric method. The ligands form 1:1 complexes similar to the rare earths propionates.

Il est intéressant de comparer les stabilités des carboxylates simples, tels que les propionates [1] des terres rares, avec celles de carboxylates où le carbone en position α fait partie d'un hétérocycle. D'autre part, en variant la nature de l'hétéroatome, on devrait pouvoir déterminer si les ligands forment des chélates ou non.

Les constantes de stabilité $\beta_n = [\text{LnL}_n]/[\text{Ln}] [\text{L}]^n$ (Ln = terre rare, L = ligand; les charges sont omises) ont été déterminées par la méthode de FRONAEUS [2]: on mesure les pH successifs d'une solution de concentration croissante en tampon ($\text{HL} + \text{NaL}$) et de concentration fixe en perchlorate de terre rare. La force ionique μ est maintenue à 0,100 par addition d'une solution stock de NaClO_4 ; la cellule de mesure est thermostatisée à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Les résultats sont reportés dans les Tableaux I et II.

Tableau I. Constantes de stabilité des furancarboxylates-2 de quelques terres rares à 25,0°C, $\mu = 0,100$ (NaClO_4)

	\bar{n}_{max}	$\beta_1 = K_1$	$\beta_2 = K_1 K_2$	K_1/K_2
La	0,9	62 ± 2	809 ± 74	$4,8 \pm 0,7$
Nd	0,9	70 ± 1	1049 ± 39	$4,7 \pm 0,3$
Sm*)	0,9	82 ± 2	1325 ± 86	$5,1 \pm 0,5$
Gd	0,9	69 ± 1	1074 ± 49	$4,3 \pm 0,3$
Er	1,0	55 ± 1	773 ± 33	$3,9 \pm 0,3$

*) Pour le Sm, ces résultats ont été obtenus à l'aide de la technique de POWELL [3], alors que la méthode décrite ci-dessus a donné: $K_1 = 80$ et $K_1/K_2 = 5,3$.