

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DIE KINETIK DER REAKTION VON 2-PROPYLCHLORFORMIAT MIT ALKALIRHODANIDEN II. DER REAKTIONSWEG ZUR BILDUNG DES 2- PROPOXYCARBONYLISOTHIOCYANATS

V. V. Dragalov^a; V. E. Lavrov^a

^a Moskauer chemisch-technologisches Institut,

To cite this Article Dragalov, V. V. and Lavrov, V. E.(1988) 'DIE KINETIK DER REAKTION VON 2-PROPYLCHLORFORMIAT MIT ALKALIRHODANIDEN II. DER REAKTIONSWEG ZUR BILDUNG DES 2-PROPOXYCARBONYLISOTHIOCYANATS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 39: 3, 257 – 260

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072882

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072882>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DIE KINETIK DER REAKTION VON 2-PROPYLCHLORFORMIAT MIT ALKALIRHODANIDEN II. DER REAKTIONSWEGL ZUR BILDUNG DES 2-PROPOXYCARBONYLISOTHIOCYANATS

V. V. DRAGALOV und V. E. LAVROV

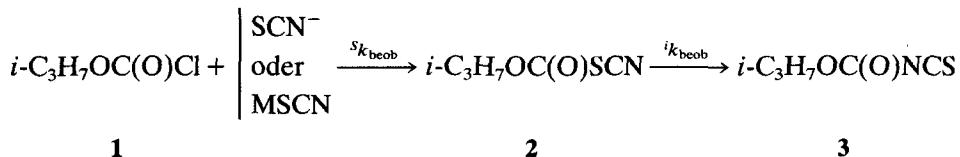
Moskauer chemisch-technologisches Institut

(Received February 1, 1988)

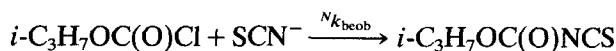
By rate determination between 26°C and 54°C the formation of 2-propoxycarbonylisothiocyanate is shown to occur in a reaction sequence via the intermediate 2-propoxycarbonylthiocyanate.

Durch die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 26°C und 54°C wird gezeigt, daß die Reaktion zur Bildung von 2-Propoxycarbonylisothiocyanat überwiegend als Reaktionsfolge über das Zwischenprodukt 2-Propoxycarbonylthiocyanat verläuft.

In der vorhergehenden Mitteilung¹ wurde darauf hingewiesen, daß 2-Propoxycarbonylisothiocyanat (3) aus 2-Propylchlorformiat (1) und den Alkalirhodaniden auf zwei Wegen gewonnen werden kann, entweder über das Zwischenprodukt 2-Propoxycarbonylthiocyanat (2):



oder unmittelbar durch Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom des Rhodanidionen:



Bei Bildung des Zwischenproduktes (2) reagieren entweder das SCN⁻-Anion oder das Ionenpaar (MSCN). In beiden Fällen erfolgt der Angriff über das Schwefelatom.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Anteil der beiden Reaktionswege an der Bruttogeschwindigkeit der Gewinnung von Alkoxy carbonylisothiocyanat zu bestimmen.

Die Reaktion wurde von uns in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Reagens haben wir Kaliumrhodanid in 20-fachem Überschuß gegenüber Verbindung 1 verwendet. Bei allen Versuchen waren beide Reaktionspartner völlig gelöst. Die typischen kinetischen Zeitabhängigkeiten sind in

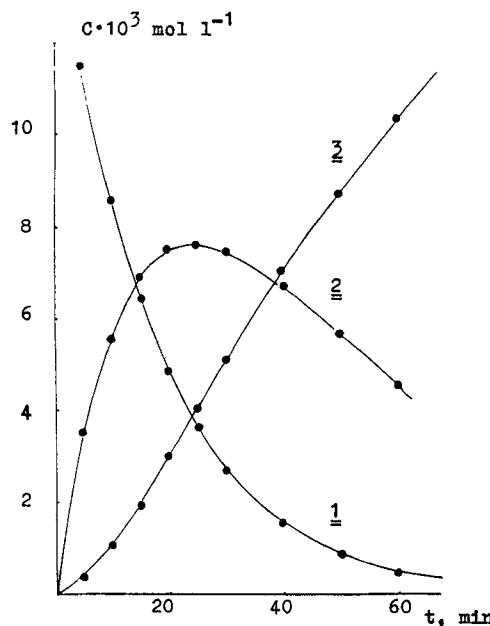


ABBILDUNG Die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von 2-Propylchlorformiat (1), 2-Propoxycarbonylthiocyanat (2) und 2-Propoxycarbonylisothiocyanat (3) für die Reaktion 2-Propylchlorformiat mit Kaliumrhodanid in Acetonitril bei 54°C. $C_1^0 = 0.0153 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{\text{KSCN}}^0 = 0.2921 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \approx \text{const.}$

der Abbildung dargestellt. Im Prinzip müssten sich diese Abhängigkeiten durch ein System aus drei kinetischen Gleichungen beschreiben lassen.

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC_1}{dt} &= k_{\text{beob}} C_1 \\
 \frac{dC_2}{dt} &= {}^s k_{\text{beob}} C_1 - {}^i k_{\text{beob}} C_2 \\
 \frac{dC_3}{dt} &= {}^N k_{\text{beob}} C_1 + {}^i k_{\text{beob}} C_2
 \end{aligned}$$

k_{beob} , ${}^s k_{\text{beob}}$, ${}^i k_{\text{beob}}$ und ${}^N k_{\text{beob}}$ sind die zu ermittelnden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen pseudoerster Ordnung, die von daher die Konzentrationen der in 20-fachem Überschuß eingesetzten Reaktionspartner SCN^- und/oder KSCN einschließen, z.B.:

$$k_{\text{beob}} = {}^s k_{\text{beob}} + {}^N k_{\text{beob}} = {}^s k \cdot (C_{\text{SCN}^-} + C_{\text{KSCN}}) + {}^N k \cdot C_{\text{SCN}^-}$$

${}^s k$ und ${}^N k$ sind dann Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion zweiter Ordnung.

Der Wert von ${}^i k_{\text{beob}}$ unter diesen Bedingungen wurde von uns früher bestimmt.² Somit kann der zahlenmäßige Wert von ${}^s k_{\text{beob}}$ graphisch aus der

TABELLE
Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{beob} und
 $s k_{\text{beob}}$

$T^{\circ}\text{C}$	Anfangskonzentrationen, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$		$k_{\text{beob}} \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$	$s k_{\text{beob}} \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$
	$C_1^0 \cdot 10^3$	$C_{\text{KSCN}}^0 \cdot 10^3$		
26	15.3	285	0.80	0.76
	20.7	302	0.84	0.72
	28.8	436	1.13	1.05
	41.4	563	1.38	1.36
36	10.2	146	1.26	1.19
	15.3	285	2.19	2.07
	20.7	300	2.29	2.16
	28.8	541	3.70	3.42
	20.7	420	3.02	2.75
	41.4	595	4.01	3.71
45	41.4	666	4.39	3.88
	10.2	150	2.54	2.34
	20.7	299	4.65	3.92
	15.2	302	4.70	4.02
	20.7	429	6.27	5.53
	41.4	538	7.81	6.89
54	41.4	593	8.51	7.78
	10.2	146	5.29	5.15
	15.3	292	9.61	9.35
	20.7	418	13.1	12.5
	41.4	539	16.3	15.8
41.4	599	18.0	18.0	18.1

Abbildung ermittelt werden. Für das Maximum der Kurve 2 gilt nämlich:

$$\frac{dC_2}{dt} = 0; \quad s k_{\text{beob}} C_1 = {}^i k_{\text{beob}} C_2$$

Nachdem wir aus der Abhängigkeit der Konzentration der Verbindung 1 von der Zeit den Wert von k_{beob} bestimmt hatten, schien es, daß $s k_{\text{beob}}$ ungefähr gleich k_{beob} sei, d.h. die Geschwindigkeit zur Bildung von 2 ist ungefähr gleich der Umsetzung von 1.

Diese Vermutung wurde bestätigt, nachdem die kinetischen Gleichungen integriert und die Werte von $s k_{\text{beob}}$ durch Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt worden waren (Tabelle).

Ungeachtet dessen, daß in allen Fällen immer die Ungleichung:

$$s k_{\text{beob}} < k_{\text{beob}}$$

gilt, muss der Wert von ${}^i k_{\text{beob}}$ in der Fehlergrenze von k_{beob} liegen. Dies bedeutet, daß der Stickstoff des Rhodanidanions weniger nukleophil als der Schwefel ist und das gesamte Reaktionsschema wie eine Reaktionsfolge behandelt werden kann. Dies gilt auch für andere Alkalirhodanide, denn durch den

Wechsel des Kations ändert sich nur das Konzentrations-Verhältnis vom Rhodanidion zum Ionenpaar.

Die von uns gefundenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 2-Propylchlorformiat mit dem Rhodanidion¹ werden aber im wesentlichen durch die Reaktion mit dem Schwefelatom bestimmt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Technik der kinetischen Messungen haben wir in der ersten Mitteilung beschrieben.¹ Die Konzentration von Verbindung **1** wurde gaschromatographisch ermittelt, Verbindung **3** wurde durch quantitative Infrarotmessungen bei 1985 cm^{-1} bestimmt. Die Konzentration von Verbindung **2** wurde nach der Gleichung

$$C_2 = C_1^0 - C_1 - C_3$$

berechnet.

LITERATUR

1. V. V. Dragalov and V. E. Lavrov, *Phosphorus and Sulfur* in Press.
2. V. E. Lavrov, V. V. Dragalov and A. L. Tschimischkijn, *Zurn. Organ. Chim.* **23**, 669 (1987).