

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. BETEILIGUNG DES SCN⁻-IONS UND DES IONENPAARES (MSCN) AN DER GESAMTREAKTIONEN

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. BETEILIGUNG DES SCN⁻-IONS UND DES IONENPAARES (MSCN) AN DER GESAMTREAKTIONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 37: 1, 107 – 110

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808074356

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074356>

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. Beteiligung des SCN^- -Ions und des Ionenpaares (MSCN) an der Gesamtreaktionen

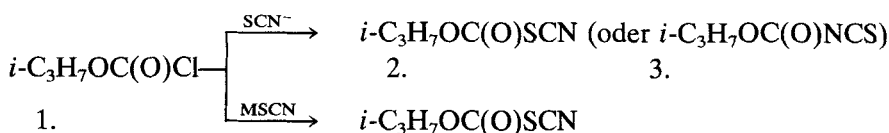
V. V. DRAGALOV and V. E. LAVROV
 Moskauer chemisch-technologisches Institut

(Received 28 December 1987)

When isopropylcarbonylthiocyanate and isothiocyanate are formed from isopropylchloroformate and alkalirhodanides, rhodanide ions and ion pairs react simultaneously. The rate constants with SCN^- -ions (k_i) and with ion pairs MSCN ($^s k_{ip}$) have been determined at various temperatures and with different alkali ions. The values of k_i are equal for the rhodanides studied, whereas the values of $^s k_{ip}$ are growing in the sequence Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . The activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are typical for an *AE*-mechanism.

Bei der Bildung von 2-Propoxycarbonylthiocyaten und -isothiocyanaten aus 2-Propylchlorformiat und Alkalirhodaniden reagieren Rhodanidionen und Ionenpaare parallel. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit dem SCN^- -Ion (k_i) und den Ionenpaar MSCN ($^s k_{ip}$) wurden bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Alkalionen bestimmt. Die Werte von k_i sind für die untersuchten Rhodanide gleich, während die Werte von $^s k_{ip}$ in der Reihe Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ zunehmen. Aus den Aktivierungsparametern ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ergibt sich für die Reaktion ein *AE*-Mechanismus.

Die Umsetzung von Alkylchlorformiaten mit Alkalirhodaniden ist das wichtigste präparative Verfahren zur Gewinnung von Alkoxy carbonylthiocyanaten und Alkoxy carbonylisothiocyanaten.^{1,2} Die Reaktion verläuft wie folgt:



zugleich



In einer kurzen Mitteilung³ haben wir die kinetischen Daten für Reaktionen der Isomerisierung von 2. in 3. dargelegt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Beitrag des SCN^- -Anions und des Ionenpaares MSCN in der Bruttogeschwindigkeit der Umsetzung der Verbindung 1. in Acetonitril zu bestimmen. Wir haben die Kinetik an Hand der Konzentrationsabnahme der Verbindung 1. untersucht,

und zwar unter Verwendung folgender Gleichung für die Reaktion 2. Ordnung:

$$-\frac{dC_1}{dt} = (k_i \cdot \alpha + {}^s k_{ip}(1 - \alpha)) \cdot C_{\text{MSCN}} \cdot C_1. \quad (1)$$

Mit dieser Gleichung ziehen wir in Betracht, daß die Verbindung 1. auf zwei Wegen mit dem Alkalirhodanid reagiert:

a) mit dem SCN^- -Anion (Geschwindigkeitskonstante k_i) unter Angriff des Stickstoff oder des Schwefels;

b) mit dem Ionenpaar MSCN unter Angriff des Schwefels (daher ${}^s k_{ip}$). Das Stickstoffatom in dem Ionenpaar reagiert nicht mit dem Carbonylkohlenstoff, weil es durch das Kation blockiert ist.³ Der Dissoziationsgrad (α) des Ionenpaars ergibt sich aus der nachfolgenden Gleichung:

$$K_a = \frac{(1 - \alpha)}{C_{\text{MSCN}} \cdot \alpha^2} \quad (2)$$

Über den Wert der Gleichgewichtskonstanten (K_a) haben wir früher³ berichtet.

Die Parameter der Gleichung (1) wurden aus den experimentellen Werten mit einem LSQ-Verfahren angepaßt. Bei Reaktionsbedingungen unter denen die Reaktion nach pseudoerster Ordnung abläuft ($C_{\text{MSCN}}^0 \gg C_1^0$), wurde auf die ermittelte Geschwindigkeitskonstante (k_{beob})

$$k_{\text{beob}} = (k_i \cdot \alpha + {}^s k_{ip}(1 - \alpha)) \cdot C_{\text{MSCN}}^0 \quad (3)$$

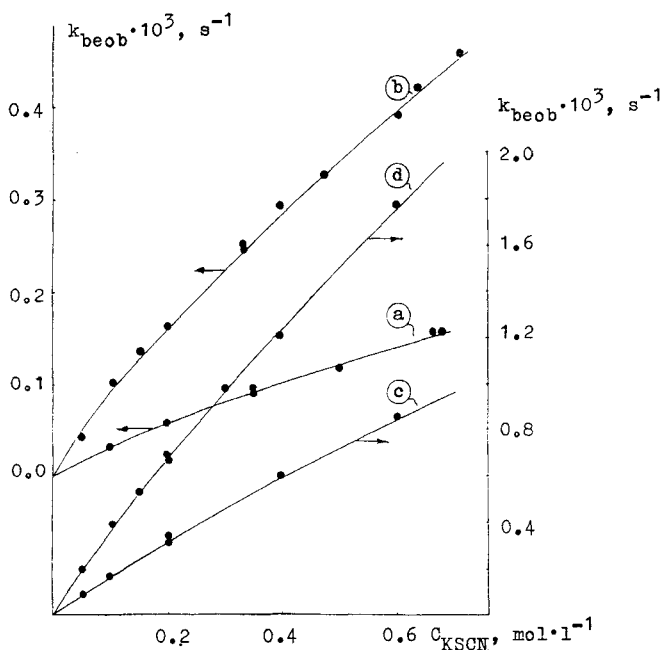


Abbildung 1. Die Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (k_{beob}) der Reaktion von 2-Propylchlorformiat mit Kaliumrhodanid in Acetonitril bei 26(a), 36(b), 45(c) und 54(d) °C.

Tabelle

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 2-Propylchlorformiat mit dem Alkalirhodaniden (MSCN) in Acetonitril

M	t, °C	$k_i \times 10^3$ 1 mol ⁻¹ s ⁻¹	$s_{k_{ip}} \times 10^3$ 1 mol ⁻¹ s ⁻¹	Bemerkungen
K	26	0.441	0.121	$C_{\text{KSCN}}^0 \gg C_1^0$
	36	1.19	0.352	
	45	2.13	1.00	
	54	4.72	1.91	
Na	45	1.91	0.102	$C_{\text{MSCN}}^0 \approx C_1^0$
K	45	1.91	0.763	
Rb	45	2.17	1.24	
Cs	45	2.30	2.30	

Der relative prozentuale Fehler der Geschwindigkeitskonstanten beträgt in allen Fällen nicht mehr als 10%.

bezogen. In Abbildung 1 sind die Berechneten (Linien) und die experimentellen Werte der Geschwindigkeitskonstanten (k_{Beob}) für die Reaktion nach pseudoersster Ordnung in Abhängigkeit von der Konzentration an Kaliumrhodanid dargestellt. (Punkte)

Bei linem Verlauf nach zweiter Ordnung (C_{MSCN}^0 und C_1^0 sind vergleichbar) wurden als Basis die experimentell gemessenen Konzentrationen verwendet. Bei allen Rechnungen ergab sich ein eindeutiges Minimum. Das Optimisierungsverfahren haben wir mehrfach mit zufällig gewählten Anfangsnäherungen wiederholt. Die als Resultat der Rechnungen erhaltenen Abschätzungen von k_i und $s_{k_{ip}}$ führten immer zum gleichen Ergebnis. In der Tabelle haben wir die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Die Werte von k_i sind für alle Rhodanide gleich. Sie liegen im Interwall von 10% der Durchschnittswerte. Das bestätigt unser angenommenes Modell.

Die Reaktionsfähigkeit des Ionenpaares ist vergleichbar mit der Reaktionsfähigkeit des Anions. Dies ist ein ziemlich seltener Fall, weil gewöhnlich die Anwesenheit eines Kations die Nukleophilie eines Anions um mehr als eine Größenordnung vermindert.⁴ Nach Rechnungen von H. Moriishi⁵ greift das Schwefelatom des Thiocyanations das Reaktionszentrum unter dem Winkel von 95° zur Richtung S—C—N an. Dadurch nähert sich möglicherweise das Kation dem Sauerstoffatom.

Die Beträge der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1. mit dem Ionenpaar nehmen in der Reihe Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ zu, d.h. mit der Zunahme des Radius des Kations. Auf der Abbildung 2 ist die Korrelation des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten mit dem reziproken Radius des Kations dargestellt. Es zeigt sich, das die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation einen großen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit dieses Ionenpaares hat.

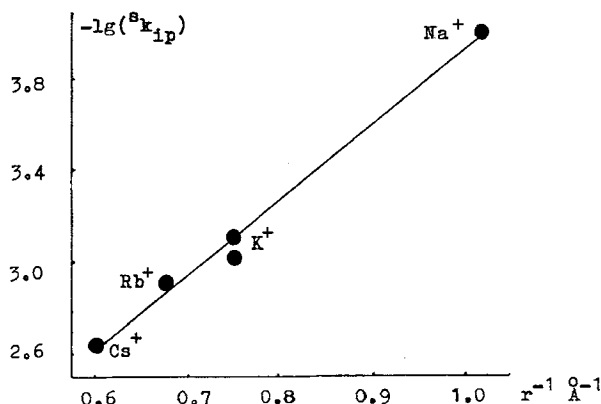


Abbildung 2. Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 2-Propylchlorformiat mit dem Ionenpaar (MSCN) in Acetonitril und dem reziproken Radius des Kations.

Die Aktivierungsparameter der Reaktion von 1. mit dem SCN^- -Ion ($\Delta H^\ddagger = 68.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -79.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) und mit dem Ionenpaar ($\Delta H^\ddagger = 77.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -60.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) sind typisch für einen AE-Mechanismus.⁶

Das Manuskript wurde anlässlich einer vom DAAD geförderten Aufenthaltes an der Universität Hamburg geschrieben.

EXPERIMENTELLER TEIL

In ein thermostatisiertes Reaktionsgefäß mit Magnetrührer gibt man 10–12 ml Lösung des Alkalirhodanides in Acetonitril und nach der Einstellung der vorgegebenen Temperatur eine Acetonitrillösung von 2-Propylchlorformiat. Die Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe lagen im folgenden Intervall: für Verbindung 1. $(0.5 - 96) \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und für Rhodanide $(5 - 77) \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Der Dissoziationsgrad (α) variiert zwischen 0.2 und 0.85.

In periodischen Abständen entnehmen wir dem Reaktor Proben und brachen die Reaktion ab, indem wir die Probe in 2 ml absoluten Ethylether gaben. Das Alkalirhodanid fällt aus. Nach der Abtrennung des Niederschlags mit einer Laborzentrifuge haben wir in der flüssigen Phase die Konzentration von Verbindung 1. gaschromatografisch bestimmt. Alle Analysen haben wir mit einem Gaschromatographen "Chrom-4" durchgeführt. Als internen Standard haben wir Butyronitril verwendet.

LITERATUR

1. A. Takamizawa, K. Hirai, K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **36**, 1214 (1963).
2. D. Liotta, R. Engel, *Can. J. Chem.* **53**, 907 (1975).
3. V. E. Lavrov, V. V. Draglov, A. L. Tschimischkijn, *Zurn. Organ. Chim.* **23**, 669 (1987).
4. A. A. Solovyanov, I. P. Beletskaya, Effects of ionic association in organic chemistry. *Fiz. Khimija. Sovn. Probl. (Khimija, M., 1980)* pp 247–283. C.A. 94: 207936w.
5. H. Moriishi, O. Kikuchi, K. Suzuki, G. Klopman, *Theor. Chim. Acta* **64**, 319 (1984).
6. R. F. Hudson, M. Green, *J. Chem. Soc.*, **1055** (1962); A. Queen, *Can. J. Chem.* **45**, 1619 (1967).