

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 AMBIDENTE REAKTIONSFÄHIGKEIT DES RHODANIDANIONS IN DER REAKTION MIT 2-PROPOXYCARBONYLTHIOCYANAT

V. V. Dragalov^a; V. E. Lavrov^a; G. D. Sokolova^a

^a Moskauer chemisch-technologisches Institut,

To cite this Article Dragalov, V. V. , Lavrov, V. E. and Sokolova, G. D.(1988) 'DIE AMBIDENTE REAKTIONSFÄHIGKEIT DES RHODANIDANIONS IN DER REAKTION MIT 2-PROPOXYCARBONYLTHIOCYANAT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 39: 3, 261 — 262

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072883

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072883>

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 AMBIDENTE REAKTIONSFÄHIGKEIT DES RHODANIDANIONS IN DER REAKTION MIT 2-PROPOXYCARBONYLTHIOCYANAT

V. V. DRAGALOV, V. E. LAVROV und G. D. SOKOLOVA

Moskauer chemisch-technologisches Institut

(Received February 10, 1988)

By pursuing the reaction between 2-propyloxycarbonylthiocyanate and ^{14}C -potassiumrhodanide the relative reactivity of the nitrogen and sulfur in the rhodanideanion has been determined.

Durch Verfolgen der Reaktion zwischen 2-Propoxycarbonylthiocyanat und ^{14}C markiertem Kaliumrhodanid wurde die relative Reaktionsfähigkeit des Rhodanidanions in bezug auf das Stickstoffatom und das Schwefelatom bestimmt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeit des Rhodanidanions beim Angriff des Stickstoffatoms oder des Schwefelatoms in der Reaktion mit 2-Propoxycarbonylthiocyanat.

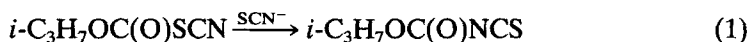
Das Problem der ambidenten Reaktionsfähigkeit des Rhodanidanions wurde schon in einigen Arbeiten angedeutet.^{1–3}

Die aus früheren Untersuchungen der Reaktion des Rhodanidanions mit 2-Propylchlorformiat gewonnenen Ergebnisse^{4,5} gestatten keine quantitative Bestimmung der relativen Nukleophilie am Stickstoff und am Schwefel. Auf Grund dieser Daten konnte nur geschlossen werden, daß

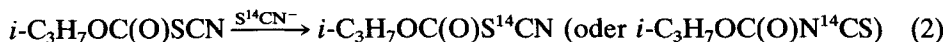
$$^Nk_i \ll ^Sk_i$$

wobei Nk_i und Sk_i die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des 2-Propylchlorformiats mit dem Stickstoffatom oder entsprechend mit dem Schwefelatom sind. Die obere Grenze des Wertes von Nk_i liegt zwischen 0.1 und $0.2 \cdot ^Sk_i$.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der relativen Nukleophilie kann man überwinden, wenn man als Substrat gleich 2-Propoxycarbonylthiocyanat verwendet. Für die Reaktion (1):



haben wir die Geschwindigkeitskonstante Nk_i früher bestimmt.⁶ Die Werte für die Summe ($^Sk_i + ^Nk_i$) haben wir für die Reaktion (2) zwischen 2-Propoxycarbonylthiocyanat und ^{14}C markiertem Rhodanidanion ermittelt:



In unseren Versuchen wurde KS^{14}CN verwendet und die Reaktion (2) in

Acetonitril bei 26°C untersucht, wobei stets ein großer Überschuß von organischem Thiocyanat eingesetzt wurde. Dies führte zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Austauschprodukte. Bei Verwendung geringer Konzentrationen von Kaliumrhodanid haben wir das Assoziationsverhalten außer Acht gelassen. Unter gleichen Bedingungen ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante (Nk_i) der Reaktion (1) zu $(0.22 \pm 0.01)10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ als die einer Reaktion zweiten Ordnung.⁶ Der von uns berechnete Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zweiter Ordnung ist mit dem Schwefelatom des Rhodanidanions verträglicher $(1.93 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das heißt, das Verhältnis beider Geschwindigkeitskonstanten beträgt:

$$^S k_i / ^N k_i = 8.8$$

Es entspricht etwa der oben erwähnten oberen Grenze des Wertes von $^N k_i$ für die Reaktion des Rhodanidanions mit 2-Propylchlorformiat. Der beobachtete Unterschied der Nukleophilie des Stickstoffatoms und des Schwefelatoms ist wesentlich geringer, als der in der Reaktion von 2,4-Dinitrophenylthiocyanat mit Rhodanidanion ($\lg(^S k_i / ^N k_i) = 3.27$).¹

EXPERIMENTELLER TEIL

Die kinetischen Messungen der Isotopenumtauschreaktion wurde mit dem Spektrometer SL-4000 durchgeführt.

In ein thermostatisiertes Reaktionsgefäß gab man in 5 ml Acetonitrillösung KS ^{14}CN (0.0335 mBk/ml) und nach der Einstellung der vorgegebenen Temperatur 5 ml Acetonitrillösung von 2-Propoxycarbon-1-thiocyanat. In periodischen Abständen wurde dem Reaktionsgemisch 1 ml-Proben entnommen. Wir brachen die Reaktion ab, indem wir die Probe in 0.5 ml einer Lösung von Silbernitrat in Acetonitril gaben. Nach der Abtrennung des Niederschlags mit einer Laborzentrifuge wurden 0.02 ml der flüssigen Phase in den Messraum des Spektrometers eingesetzt und die Radioaktivität gemessen.

Der große Überschuß von organischem Thiocyanat erlaubt die Annahme, daß die Reaktion nach pseudoerster Ordnung läuft. Die Rückreaktion wurde aus diesem Grund vernachlässigt. Die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung (d.h. die Summe $^S k_i$ und $^N k_i$) wurde aus der Neigung der Geraden aus dem Diagramm mit der Auftragung $\lg(A_\infty - A_t)$ gegen t bestimmt, wobei A_∞ die Radioaktivität der Probe bei Abschluß der Reaktion und A_t die Radioaktivität der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt ist. Der Wert A ist offenbar gleich der Anfangsradioaktivität der Kaliumrhodanidlösung unter Berücksichtigung der Verdünnung im Reaktionsgemisch.

Die Anfangskonzentration von 2-Propoxycarbonylthiocyanat war $0.1052 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, die von Kaliumrhodanid $0.00101 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

LITERATUR

1. D. E. Giles and A. J. Parker, *Aust. J. Chem.* **26**, 273 (1973).
2. G. Klopman, H. Moriishi and O. Kikuchi, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1027 (1982); H. Moriishi, O. Kikuchi, K. Suzuki and G. Klopman, *Theor. Chim. Acta* **64**, 319 (1984).
3. Yu. G. Basova, S. M. Ramsh and A. I. Ginak, *Vopr. Fiz. Organ. Khimii* (Leningrad, 1984). C.A. 102: 226559a.
4. V. V. Dragalov and V. E. Lavrov, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
5. V. V. Dragalov and V. E. Lavrov, vorstehende Arbeit.
6. V. E. Lavrov, V. V. Dragalov and A. L. Tschimischkign, *Zurn. Organ. Chim.* **23**, 669 (1987).