

GÜNTER KRESZE und JOHANNES WINKLER

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, VIII¹⁾

Kinetik und Mechanismus der *S*-Nitrosierung

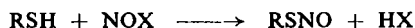
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 2. Oktober 1962)

Die Umsetzung von Mercaptanen mit salpetriger Säure wird, wie kinetische Versuche zeigen, durch eine elektrophile Addition an das *S*-Atom eingeleitet.

Vor einiger Zeit konnten wir bestätigen, daß die Oxydation organischer Sulfide und Sulfoxyde durch Persäuren als elektrophile Addition an das freie Elektronenpaar des Schwefels aufzufassen ist²⁾. Im Zusammenhang mit der Frage nach den möglichen Reaktionsmechanismen für die Oxydation von Mercaptanen war es nun interessant zu prüfen, ob auch bei dieser Klasse von Organoschwefelverbindungen elektrophile Additionen auftreten.

Einem solchen Mechanismus sollte z. B. die Umsetzung von Mercaptanen mit Nitrosylverbindungen folgen können, die zu den in Lösung grünen Thionitriten führt:



Neuere Zusammenstellungen³⁾ über die Mechanismen der Nitrosierung am *N*-, *O*- bzw. *C*-Atom zeigen, daß in allen diesen Fällen der Angriff der Nitrosokomponente als elektrophile Addition an ein freies Elektronenpaar angesehen werden kann. Zur Klärung, ob dies auch für die *S*-Nitrosierung zutrifft, untersuchten wir die Kinetik der Reaktion von salpetriger Säure mit *tert.*-Butylmercaptan in wäßrigem Dioxan.

Vorversuche, bei denen in Analogie zum präparativen Verfahren die Geschwindigkeit der Thionitritbildung aus Mercaptan und einem *Ester* der salpetrigen Säure, *n*-Butylnitrit, in Tetrachlorkohlenstoff gemessen wurde, ergaben keine reproduzierbaren Werte: völlig reiner, vor Licht geschützter, frisch dargestellter Salpetrigsäureester reagiert mit *tert.*-Butylmercaptan nicht oder nur sehr langsam. Erst die thermische oder photochemische Zersetzung des Nitrits oder der Zusatz von Zersetzungsprodukten (Butyraldehyd, Distickstofftrioxid) bzw. von Chlorwasserstoff lösen die Thionitritbildung aus. Dabei reagiert der Salpetrigsäureester mit überschüssigem Mercaptan langsamer als mit einer äquimolaren Menge: die Thionitritbildung erfolgt wahrscheinlich als Radikalreaktion.

Dagegen verläuft die Umsetzung von *tert.*-Butylmercaptan mit salpetriger Säure in wäßrigem Dioxan befriedigend reproduzierbar, die Kinetik dieser Reaktion wurde spektrophotometrisch (s. Beschreibung der Versuche) verfolgt.

1) VII. Mitteil.: G. KRESZE und B. WUSTROW, Chem. Ber. **95**, 2652 [1962].

2) a) C. G. OVERBERGER und R. W. CUMMINS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4250, 4783 [1953]; b) G. MODENA und Mitarbb., Gazz. chim. ital. **87**, 1306 [1957], **89**, 843 [1959]; c) G. KRESZE, W. SCHRAMM und G. CLEVE, Chem. Ber. **94**, 2060 [1961].

3) a) T. A. TURNEY und G. A. WRIGHT, Chem. Reviews **59**, 497 [1959]; b) I. H. RIDD, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **15**, 418 [1961].

1. ERGEBNISSE

Die Zusammensetzung des Dioxan/Wassergemisches betrug, wenn nichts anderes erwähnt, 50/50 Vol.-%. Als Säure wurde Perchlorsäure in Konzentrationen von 0.01025–0.0512 Mol/l zugegeben, die Reaktanten-Konzentrationen lagen zwischen 10^{-2} – 10^{-4} Mol/l. Die Ionenstärke wurde durch Natriumperchlorat-Zusatz konstant auf $\mu = 0.1$ gehalten. Die Dissoziation des Mercaptans (Dissoziationskonstante in Wasser $K = 0.89 \cdot 10^{-11}$ ⁴⁾) ist unter diesen Bedingungen zu vernachlässigen, die Dissoziation der salpetrigen Säure ($K_{\text{HNO}_2} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ ⁵⁾) kann beim Berechnen der Wasserstoffionen-Konzentration ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

Die Zersetzung der salpetrigen Säure unter den Reaktionsbedingungen betrug etwa 5% in einer Stunde. Da die *S*-Nitrosierung sehr viel rascher erfolgt, brauchte diese Nebenreaktion bei der Kinetik nicht berücksichtigt zu werden. Es müssen jedoch noch andere Nebenreaktionen außer der Zersetzung der salpetrigen Säure eine Rolle spielen, denn es traten, besonders bei Versuchen mit Nitritüberschuß, Abweichungen von dem gefundenen Zeitgesetz nach über 50% Umsatz auf. Bei dem verwendeten großen Überschuß an Perchlorsäure ist eine Geschwindigkeitsverminderung der Hauptreaktion durch Aciditätsänderung infolge von Nebenreaktionen auszuschließen. Da die Abweichungen um so geringer waren, je schneller die Hauptreaktion (bei Anwendungen höherer Mercaptan- oder Perchlorsäurekonzentrationen) vonstatten ging, sollte es sich bei den Nebenreaktionen vorzugsweise um andersartige Umsetzungen der salpetrigen Säure handeln, ihre Art wurde nicht näher untersucht. Aus diesem Grunde wurde jedoch, wenn möglich, mit Mercaptanüberschuß gearbeitet.

Die Gesamtordnung *n* der Reaktion wurde aus Ansätzen mit untereinander gleichen Anfangskonzentrationen *a* an Mercaptan und salpetriger Säure bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration $C_{\text{H}^{\oplus}} = 0.04$ *m* auf Grund der Gleichung $\log \tau = \text{const.} - (n-1) \log a$ ⁶⁾ bestimmt, ausgewertet wurde die Zeit τ_{30} für 30% Umsatz (Tab. 1). Die Umsetzung ist danach eine Reaktion 2. Ordnung.

Tab. 1. Prüfung der Gesamtordnung der Reaktion: Zeiten für 30% Umsatz, τ_{30} , in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration *a*

<i>a</i> [Mol/l]	τ_{30} [Min.]	$\Delta \log \tau_{30} / \Delta \log a$
0.00050	6.76	0.938
0.00075	4.62	0.928
0.00100	3.54	0.960
0.00150	2.40	1.280
0.00200	1.66	

$$\overline{n-1} = 1.03$$

Bei Ansätzen mit 10- bis 50-fachem Mercaptanüberschuß und konstanter $C_{\text{H}^{\oplus}}$ wurde eine Reaktion 1. Ordnung gefunden (Werte für $C_{\text{H}^{\oplus}} = 0.0256$ s. Tab. 2, bei

⁴⁾ M. M. KREEVOY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4899 [1960].

⁵⁾ H. SCHMID, R. MARCHGRABER und F. DUNKL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 337 [1937].

⁶⁾ A. A. FROST und R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, Verlag J. Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall Ltd., London 1956, S. 41.

anderen Säurekonzentrationen wurden analoge Ergebnisse erhalten). Die dafür berechneten Geschwindigkeitskonstanten steigen proportional der Konzentration an Mercaptan, C_{RSH} , die Geschwindigkeitsgleichung lautet also bei konstanter $C_{\text{H}\oplus}$:

$$\frac{d[\text{RSNO}]}{dt} = k_2^{\text{st}} [\text{RSH}] [\text{HNO}_2]$$

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k_1^{st} und 2. Ordnung k_2^{st} für $C_{\text{HNO}_2} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ und $C_{\text{H}\oplus} = 0.0256 \text{ m}$

$C_{\text{RSH}} \cdot 10^3$	k_1^{st} [Min. ⁻¹]	k_2^{st} [l/Mol·Min.]
0.90	0.0577	64.2
1.35	0.0893	66.1
1.51	0.113	74.8
2.16	0.151	69.9
2.25	0.162	72.0
2.31	0.161	69.6
2.51	0.153	61.0
4.81	0.338	68.4
5.03	0.361	63.0
		$\overline{k_2^{\text{st}}} \quad 67.7$

Zur Prüfung der Art der *Säurekatalyse* wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_2^{st} bei verschiedenen Säurekonzentrationen, jeweils für mindestens 6 Mercaptankonzentrationen, bestimmt. Um die $C_{\text{H}\oplus}$ -Abhängigkeit jedoch richtig zu bestimmen, müssen die stöchiometrischen k_2^{st} -Werte korrigiert werden: statt daß in die Geschwindigkeitsgleichung als [RSH] und [HNO₂] die *Gesamtkonzentrationen* der dissoziierten und undissoziierten Form eingesetzt werden, muß jetzt die Dissoziation der salpetrigen Säure berücksichtigt werden. Die so gewonnenen „molekularen“ Geschwindigkeitskonstanten⁷⁾, k_2^{m} , sind in Tab. 3 unten angegeben.

Man erkennt die Proportionalität zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und den k_2^{m} -Werten, die vollständige Geschwindigkeitsgleichung lautet danach:

$$\frac{d[\text{RSNO}]}{dt} = k_3^{\text{m}} [\text{H}\oplus] [\text{HNO}_2] [\text{RSH}]$$

Tab. 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung von tert.-Butylmercaptan mit salpetriger Säure von der Wasserstoffionenkonzentration. Stöchiometrische und molekulare Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung, k_2^{st} bzw. k_2^{m} , sowie Geschwindigkeitskonstanten 3. Ordnung, k_3^{m} , in 50-proz. Dioxan bei 25°

$C_{\text{H}\oplus}$ (Mol/l)	k_2^{st} [l/Mol·Min.]	k_2^{m} [l/Mol·Min.]	k_3^{m} [l ² /Mol ² ·Min.]
0.01025	28.9	30.3	2960
0.0256	67.7	69.1	2700
0.0400	114.0	115.1	2870
0.0512	136.8	138.1	2690
			$\overline{k_3^{\text{m}}} \quad 2800$

7) E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. H. RIDD, J. chem. Soc. [London] 1958, 58.

Eine unkatalysierte Reaktion konnte in unserem Fall neben der säurekatalysierten nicht festgestellt werden, die Gerade $k_2^m = f(C_{H^{\oplus}})$ geht durch den Koordinatenanfangspunkt. Mit wachsender Ionenstärke μ wächst k_3^m , ebenso steigt es mit Vergrößerung des Wassergehalts im Lösungsmittelgemisch. Tab. 4 zeigt die Mittelwerte von k_3^m bei $C_{H^{\oplus}} = 0.0256$.

Tab. 4. Medieinflüsse auf die Geschwindigkeitskonstanten k_3^m für die Reaktion von tert.-Butylmercaptan mit salpetriger Säure bei 25° und einer Wasserstoffionenkonzentration $C_{H^{\oplus}} = 0.0256$

μ	% Dioxan	k_3^m [l ² /Mol ² ·Min.]
0.026	50	2020
0.10	50	2700
0.206	50	2990
0.10	70	656
0.10	60	1580
0.10	50	2700
0.10	40	3610
0.10	30	4220

2. DISKUSSION

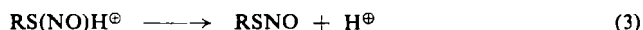
Die gefundene Geschwindigkeitsgleichung entspricht der, die für die Diazotierung von Aminen und für ähnliche Nitrosierungen bei Säurekatalyse gefunden wurde^{3b)}. Wie dort, sollte daher auch bei der S-Nitrosierung ein vorgelagertes Gleichgewicht



auftreten und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Reaktion



erfolgen, an die sich der rasche Schritt



anschließt. Die Geschwindigkeit ist dann gegeben durch

$$v = k_2 K [\text{H}^{\oplus}] [\text{HNO}_2] [\text{RSH}].$$

Zur Entscheidung zwischen $\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}$ ⁷⁾ und NO^{\oplus} ⁸⁾ als nitrosierendes Agens müßte die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Säurefunktionen H_0 bzw. I_0 bei höheren Säurekonzentrationen gemessen werden, bei den von uns verwendeten Medien scheint die Gegenwart von NO^{\oplus} unwahrscheinlich.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich auf eine Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts (1) zurückzuführen. Die Protonierungsstärke der Perchlorsäure in Dioxan/Wassergemischen steigt mit wachsendem Wassergehalt. Da über die Gleichgewichtskonstante der Salpetrigsäure-Protonierung

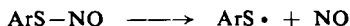
$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}}}{a_{\text{H}^{\oplus}} \cdot a_{\text{HNO}_2}} \approx \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}]}{h_0 \cdot [\text{HNO}_2]}$$

die Konzentration an $[\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}]$ von der Hammettschen Säurefunktion h_0 als Maß für die Protonierungsstärke abhängt, muß mit wachsendem Wassergehalt auch die

⁸⁾ F. SEEL und R. WINKLER, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **25**, 217 [1960].

$[H_2NO_2^*]$ -Konzentration und daher die Reaktionsgeschwindigkeit der Thionitritbildung steigen. Daneben kann auch ein Einfluß auf den Aktivitätskoeffizienten des tert.-Butylmercaptans eine Rolle spielen. Durch analoge Einflüsse auf die Aktivitäten der reagierenden Partikel ist auch der Salzeffekt zu erklären.

Insgesamt ergibt sich, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Nitrosierung eines Mercaptans als elektrophile Addition an das freie Elektronenpaar des S-Atoms aufgefaßt werden kann. Bei der Oxydation von Thiophenolen mit salpetriger Säure folgt der Bildung der — hier instabilen — Thionitrite eine Homolyse



unter Bildung von Arylthiylradikalen, die rasch zum Disulfid kombinieren. In diesem Fall wird also eine Oxydation von Mercaptanen durch eine elektrophile Addition an das S-Atom eingeleitet.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die großzügige Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

tert.-Butylmercaptan und *tert.-Butylthionitrit* wurden nach l. c.⁴⁾ dargestellt, im letzten Fall konnte die Ausbeute durch Abänderung der Aufarbeitung verdoppelt werden: Das Reaktionsgemisch aus 27 g *tert.-Butylmercaptan* und 21 g *Butylnitrit* wurde dreimal mit 500 ccm Wasser ausgeschüttelt (das Thionitrit ist gegen Hydrolyse, auch in salzsaurer, wäßr.-alkohol. Lösung, sehr resistent), in Äther aufgenommen und nach Trocknung über Natriumsulfat und Chromatographie an Al_2O_3 destilliert: Sdp.₄₂ 32°, Ausb. 25 g (71 % d. Th.).

Kinetische Messungen: Die Bildung des *tert.-Butylthionitrits* wurde spektrophotometrisch (Gerät: Zeiß PMQ II) bei dem 2. Absorptionsmaximum der Verbindung bei 29700/cm ($\epsilon = 1080$) verfolgt, die geringe Absorption der salpetrigen Säure bei dieser Wellenlänge ($\epsilon = 31$) wurde berücksichtigt, die anderen Komponenten des Reaktionssystems sind bei der angegebenen Wellenzahl transparent. Wegen der recht großen Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. die Werte für 30% Umsatz in Tab. 1!) wurde die Konzentration nicht an Proben bestimmt, sondern die Reaktion in temperierten Küvetten durchgeführt. In gesonderten Ansätzen wurde sichergestellt, daß die kontinuierliche Durchstrahlung der Lösung keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat. Die Reaktantenlösungen — einmal Mercaptan und Perchlorsäure, zum anderen Natriumnitrit und -perchlorat — wurden in den Schenkeln eines Doppelkolbens thermostatiert, zur Zeit $t = 0$ durch Umschwenken des Kolbens gemischt und sofort in die Küvette eingefüllt. Die Küvettenlänge betrug je nach der zu erwartenden Thionitritabsorption 1 bzw. 5 cm, die Extinktion wurde zu Beginn alle 10 Sek., später alle 30 Sek. bzw. alle Min. abgelesen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden jeweils aus ca. 20 Einzelmessungen gemittelt.