

STEFFEN SCHEITHAUER¹⁾ und ROLAND MAYERSchwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XLIV²⁾

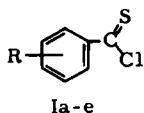
Die Kinetik der Methanolyse aromatischer Thiosäurechloride

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 12. September 1964)

Die Methanolyse von Thiobenzoylchloriden wird kinetisch verfolgt. Mit Ausnahme von *o*-Methyl-thiobenzoylchlorid reagieren die Substanzen in der Thioreihe langsamer als die entsprechenden Benzoylchloride. Die errechneten Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien deuten auf verschiedene Umsetzungsmechanismen. Die Reihenfolge der erhaltenen Aktivierungsenergien deckt sich mit den Ergebnissen einer quantenchemischen Betrachtung.

In der vorstehenden Mitteilung ist die Synthese von Thiosäurechloriden des Typs I beschrieben²⁾. Im folgenden berichten wir über deren Methanolyse.



- a: R = H
- b: R = *o*-CH₃
- c: R = *m*-CH₃
- d: R = *p*-CH₃
- e: R = *p*-Cl

In der Literatur sind bisher nur wenige Thiocarbonylverbindungen kinetisch untersucht und mit den entsprechenden Carbonylanalogen verglichen worden. So fanden E. A. BUTLER, D. G. PETERS und E. H. SWIFT³⁾, daß Thioacetamid in alkalisch-wäßriger Lösung bei 100.3° viel schneller zu Thioacetat und Ammoniak hydrolysierte ($k = 9 \pm 1$ l/Mol·min) als Acetamid zu Acetat und Ammoniak ($k = 0.28$ l/Mol·min bei 95.9°⁴⁾). Allerdings sind beide Reaktionen kaum zu vergleichen, da Thioacetamid tautomerisieren kann und letztlich nicht als Thiocarbonyl-, sondern als Iminoverbindung reagiert. Im sauren Gebiet erfolgt in erster Linie Abspaltung des Schwefels unter Ausbildung von Acetamid.

J. C. POWERS und F. H. WESTHEIMER⁵⁾ stellten fest, daß Thiobenzophenon bei pH 4 10mal schneller mit Phenylhydrazin bzw. Semicarbazid reagierte als Benzophenon und daß im Basischen die relative Reaktivität stark anstieg. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt dürfte hierbei nicht die Addition der Base an die wenig polare C=S-Gruppe sein, da dann Thioketone langsamer reagieren sollten, sondern die Abspaltung von Schwefelwasserstoff bzw. SH[⊖], die gegenüber der Eliminierung von Wasser bzw. OH[⊖] schneller verläuft.

Schließlich untersuchten S. G. SMITH und M. O'LEARY⁶⁾ die alkalische und die saure Hydrolyse des Thiobenzoesäure-*O*-äthylesters. Bei dieser komplexen Reaktion können zum Vergleich der Reaktivitäten nur k_1 und k_3 dienen.

1) Teil der geplanten Dissertat. S. SCHEITHAUER, Technische Univ. Dresden.

2) XLIII. Mitteil.: R. MAYER und S. SCHEITHAUER, Chem. Ber. **98**, 829 [1965], vorstehend.

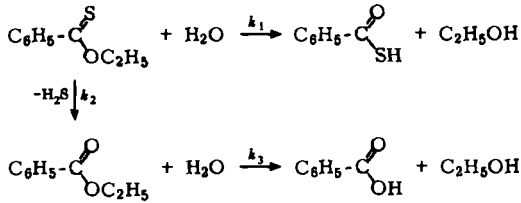
3) Analytic. Chem. **30**, 1379 [1958].

4) J. C. CROCKER und F. H. LOWE, J. chem. Soc. [London] **1907**, 952.

5) J. Amer. chem. Soc. **82**, 5431 [1960].

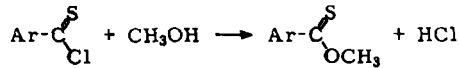
6) J. org. Chemistry **28**, 2825 [1963]. Vgl. H. BÖHME, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 248 [1941]; hier Angaben zur Hydrolyse des Thiophosgens und Phosgens.

Im Alkalischen sind beide Geschwindigkeiten etwa gleich, während im Sauren der Thionester 6 mal langsamer in Thiosäure und Äthanol gespalten wird als der Sauerstoffester in Säure und Äthanol.

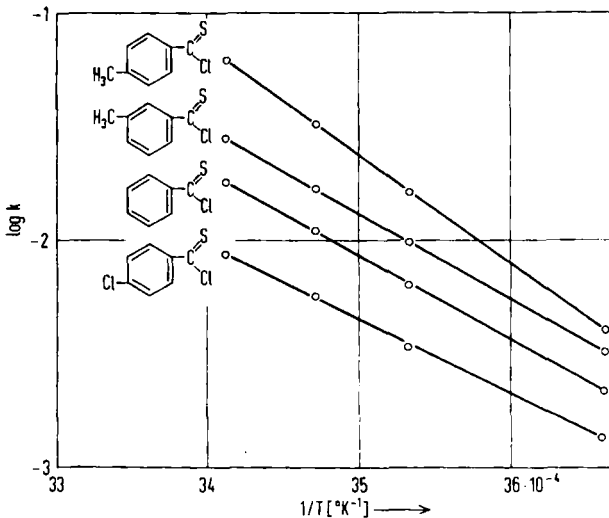


Von den genannten Reaktionen unterscheiden sich nun die Alkoholysen der Benzoyl- und Thiobenzoylchloride dadurch, daß weder Tautomerien noch unterschiedliche Reaktionswege zu verschiedenen Produkten möglich sind. Das Abspaltungsprodukt ist in beiden Fällen Chlorwasserstoff. Zumindest bei den unsubstituierten Verbindungen sollte demnach der Unterschied der Reaktivitäten in erster Linie durch die verschiedene Polarisierung der C=O- bzw. C=S-Gruppe bedingt sein.

Die Methanolysengeschwindigkeiten der Thiobenzoylchloride I wurden bei 0°, 10°, 15° und 20° in $m/10$ methanolischer Lösung gemessen, indem man die aus der Gleichung



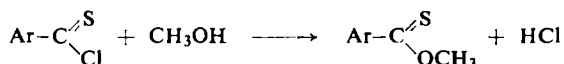
resultierende Zunahme der HCl-Konzentration mit der Zeit titrimetrisch bestimmte und zur Verringerung des Fehlers nur einen Bereich von 25–80-proz. Umsatz kinetisch verfolgte. Eine spektroskopische Auswertung erbrachte gegenüber diesem Verfahren keine Vorteile.



Abbild. 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k für die Methanolysen der Thiobenzoylchloride

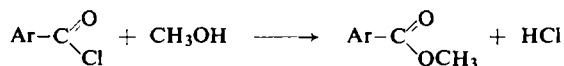
Infolge des großen Methanolüberschusses erscheinen die Reaktionen pseudo-erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Abbild. 1) ließen sich nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungsenergien E_a und mit diesen in bekannter Weise die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger (bezogen auf 20°) errechnen (Tab. 1). Die k -Werte sind durchweg Mittelwerte einer jeweils größeren Zahl von Einzelmessungen und mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet. Tab. 2 enthält die Geschwindigkeitskonstanten der Methanolyse der entsprechenden Benzoylchloride bei 0° , ermittelt von NORRIS und Mitarbb.⁷⁾ In Tab. 3 sind schließlich die von diesen Autoren berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Äthanolyse von Benzoylchloriden bei 0° und 25° sowie die von uns aus diesen Angaben berechneten Aktivierungsenergien und die auf 20° bezogenen Aktivierungsentropien enthalten.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien der Methanolysen von Thiobenzoylchloriden



Thiobenzoesäurechloride	0°C	k [min^{-1}]		20°C	E_a [kcal/Mol]	ΔS_{20}^\ddagger [cal/Mol·Grad]
		10°C	15°C			
unsubstituiert	0.0022	0.0064	0.0110	0.0179	16.9	-17.5
<i>o</i> -CH ₃ (Ib)	>1	—	—	—	—	—
<i>m</i> -CH ₃ (Ic)	0.0033	0.0099	0.0171	0.0281	17.4	-14.9
<i>p</i> -CH ₃ (Id)	0.0040	0.0165	0.0322	0.0619	21.9	+2.1
<i>p</i> -Cl (Ie)	0.00135	0.0034	0.0056	0.0086	14.8	-26.1

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien der Methanolysen von Benzoylchloriden



Benzoylchloride	0°C	k [min^{-1}]		E_a [kcal/Mol]	ΔS_{20}^\ddagger [cal/Mol·Grad]
		0°C	25°C		
unsubstituiert	0.0265	0.256	—	14.9	-19.9
<i>o</i> -CH ₃	0.137	—	—	—	—
<i>m</i> -CH ₃	0.0295	—	—	—	—
<i>p</i> -CH ₃	0.0178	—	—	—	—
<i>p</i> -Cl	0.0431	—	—	—	—

⁷⁾ J. F. NORRIS, E. V. FASCE und C. J. STAUD, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1415 [1935]; J. F. NORRIS und H. H. YOUNG JR., ebenda **57**, 1420 [1935].

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien der Äthanolysen von Benzoylchloriden



Benzoylchloride	k [min^{-1}]		E_a [kcal/Mol]	ΔS_{20}^{\ddagger} [cal/Mol·Grad]
	0°C	25°C		
unsubstituiert	0.0044	0.047	15.4	-21.6
<i>o</i> -CH ₃	0.0161	0.209	16.7	-14.3
<i>m</i> -CH ₃	0.00375	0.0472	16.5	-17.9
<i>p</i> -CH ₃	0.00335	0.0335	15.0	-23.6
<i>o</i> -Cl	0.0164	0.126	13.3	-26.7
<i>m</i> -Cl	0.0246	0.154	12.0	-30.6
<i>p</i> -Cl	0.0084	0.0724	14.0	-25.3
<i>o</i> -NO ₂	0.0095	0.073	13.3	-27.8

DISKUSSION

Der Vergleich der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß Thiobenzoylchlorid (Ia), *m*-Methyl- (Ic), *p*-Methyl- (Id) und *p*-Chlor-thiobenzoylchlorid (Ie) langsamer mit Methanol reagieren als die entsprechenden Benzoylchloride. Auch *m*-Chlor-thiobenzoylchlorid, welches allerdings nur in unreiner Form vorlag, zeigte in Übersichtsversuchen eine geringere Reaktivität als *m*-Chlor-benzoylchlorid. Dagegen setzte sich *o*-Methyl-thiobenzoylchlorid (Ib) unvergleichlich schneller um als *o*-Methyl-benzoylchlorid. Bei 0° ergaben sich folgende Relativgeschwindigkeiten der Thioverbindungen im Verhältnis zur Sauerstoffreihe:

$$\text{Ia: } 0.083; \text{Ib: } >1; \text{Ic: } 0.11; \text{Id: } 0.22; \text{Ie: } 0.031$$

Gewöhnlich werden Hydrolysen und Alkoholysen von Säurechloriden als bimolekular angesehen. In stark solvolysierenden Lösungsmitteln und bei Anwesenheit von *o*- und *p*-ständigen, elektronendrückenden Substituenten (CH₃, CH₃O) kann aber eine Umkehr in einen monomolekularen Mechanismus erfolgen, über Acylkationen $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ verlaufend⁸⁾, deren Existenz bereits länger bekannt ist⁹⁾. Bei den Thiochloriden dürfte infolge der geringeren Elektronegativität des Schwefels und der besseren Stabilisierbarkeit die Tendenz zur Bildung solcher Kationen noch größer sein als in der Sauerstoffreihe. Wie die angegebenen Daten zeigen, ist die Aktivierungsentropie des Thiobenzoylchlorids tatsächlich um 2.4 cal/Mol·Grad weniger negativ als die des Benzoylchlorids. Die Aktivierungsentropie des *p*-Methyl-thiobenzoylchlorids (Id) ist sogar im Absolutwert positiv, was einen größeren monomolekularen Anteil anzeigt. Noch ausgeprägter scheinen die Verhältnisse beim *o*-Methyl-thiobenzoylchlorid (Ib) zu sein, das bereits bei 0° mit Methanol viel rascher als *o*-Methyl-benzoylchlorid reagiert, und zwar so rasch, daß eine Geschwindigkeitskonstante nur für

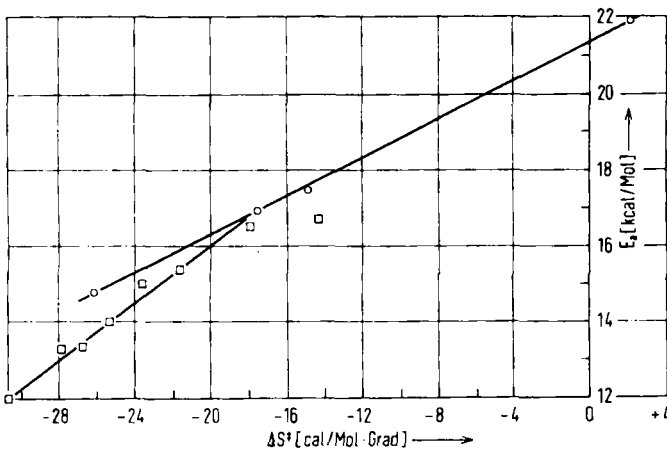
8) G. E. K. BRANCH und A. C. NIXON, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2499 [1936]; R. F. HUDSON und J. E. WARDILL, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1729; B. L. ARCHER und R. F. HUDSON, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3259; D. A. BROWN und R. F. HUDSON, J. chem. Soc. [London] **1953**, 883, 3352.

9) H. P. TREFFERS und L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1708 [1937]; L. P. KUHN und A. H. CORWIN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3370 [1948]; R. J. GILLESPIE, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2997.

die langsamere Äthanolyse bestimmt werden konnte. Sie beträgt bei 0° 0.0678 min^{-1} (Relativgeschwindigkeit gegenüber *o*-Methyl-benzoylchlorid: 4.2).

Die Tendenz, nach monomolekularem Mechanismus zu reagieren, ist offensichtlich bei den Thiosäurechloriden größer als bei den Säurechloriden. Sicher wirken sich sterische Verhältnisse beim *o*-Methyl-thiobenzoylchlorid (Ib) infolge des größeren Atomradius des Schwefels stärker aus als bei der Sauerstoffverbindung, so daß auch aus diesem Grunde eine Bevorzugung des von sterischen Einflüssen weitgehend unabhängigen S_N1 -Mechanismus wahrscheinlich ist.

p-Chlor-thiobenzoylchlorid (Ie) dürfte dagegen vorrangig nach einem bimolekularen Mechanismus reagieren, wie auch die stark negative Aktivierungsentropie zeigt. Diese Reaktion hat auch die kleinste Relativgeschwindigkeit zum Sauerstoffanalogon. Zwischen ΔS_{20}^\ddagger und E_a der Methanolyse der Thiocloride und der Äthanolyse der Benzoylchloride bestehen jeweils angenähert lineare Beziehungen (Abbild. 2).



Abbild. 2. Relation zwischen E_a und ΔS_{20}^\ddagger für die Methanolyse der Thiobenzoylchloride (o) und für die Äthanolyse der Benzoylchloride (□)

Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit den Ergebnissen einfacher Hückel-LCAO-MO-Betrachtungen¹⁰⁾ zeigt eine richtige Relation zwischen den Aktivierungsenergien und den quantenchemischen Werten der nucleophilen Superdelokalisierbarkeit S_n am Thiocarbonylkohlenstoff sowie dem Energiewert des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals Ψ_{m+1} (Tab. 4).

Tab. 4. Quantenchemische Daten und Aktivierungsenergien von Thiobenzoylchloriden

Verbindung	S_n	Ψ_{m+1}	E_a
Ia	2.005	0.3734	16.9
Ic	2.005	0.3738	17.4
Id	1.969	0.3855	21.9
Ie	2.038	0.3583	14.4

¹⁰⁾ Die Berechnungen wurden von A. MEHLHORN durchgeführt. Erklärungen der Begriffe vgl.: J. FABIAN, A. MEHLHORN und J. BORMANN, *Wissensch. Ztschr. d. Technischen Univ. Dresden*, im Druck. Verwendete Parameter sind in l. c.²⁾ angegeben.

Bedingt durch die starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Aktivierungsentropie (Abbild. 2) trägt der Regressionskoeffizient für den funktionellen Zusammenhang zwischen den quantenchemischen Größen und dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante ein negatives Vorzeichen. Die große Reaktivität des *o*-Methyl-thiobenzoylchlorides (Ib), die im nichtplanaren Bau der Verbindung begründet ist, wird durch die einen planaren Bau voraussetzenden Berechnungen nicht erfaßt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Methanolyse der Thiosäurechloride I: Jeweils ungefähr 0.01 Mol reinstes, fünffach dest. Thiosäurechlorid wurde unter Stickstoff in ein 100-ccm-Meßkölbchen auf 10^{-4} g genau eingewogen. Das Kölbchen brachte man in einem Thermostaten auf die gewünschte Temperatur ($\pm 0.05^\circ$), füllte unter gleichzeitiger Zeitnahme mit vortemperiertem, reinstem Methanol (n_D^{20} 1.3297) auf und homogenisierte den Kolbeninhalt durch Schütteln. Zur Messung entnahm man nach ungefähr 25-proz. Umsatz 5 ccm der $m/10$ Lösung und ließ sie aus der Pipette in ein eiskaltes Gemisch von 25 ccm Chloroform p. a. und 50 ccm Wasser (bidestilliert) einfließen, das sich in einem 250-ccm-Scheidetrichter befand. Der Zeitpunkt, bei dem die Hälfte der Reaktionslösung eingeflossen war, wurde notiert. In der abgetrennten wäßr. Phase erfolgte die Titration der Säure mit $n/10$ NaOH aus einer Halbmikrobürette gegen Phenolphthalein. Aus dem Verbrauch konnte die zum jeweiligen Zeitpunkt vorliegende Konzentration c des Thiosäurechlorides berechnet werden. Durch Kombination der zwischen 25- und 80-proz. Umsatz erhaltenen c -Werte ergab sich eine größere Anzahl von k -Werten, deren Abweichungen vom Mittelwert maximal 5% betragen. Wie durch Blindversuche festgestellt wurde, ging bei der geschilderten Handhabung keine Chlorwasserstoffsäure verloren.

Der früher⁷⁾ aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Wert der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Benzoylchlorid und Äthanol bei 0° ($k = 0.0044 \text{ min}^{-1}$) wurde von uns mit der geschilderten Methode überprüft. Wir fanden in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur $k = 0.0045 \text{ min}^{-1}$.