

Zur Kinetik der *Pistschimuka*-Reaktion

Anna Markowska*, Tomasz Nowicki und Wladyslaw Reimschüssel

Institut für Organische Chemie und Institut für Strahlenchemie,
Technische Universität (Politechnika Łódzka), Żwirki 36, 90–924 Łódź, Polen

Eingegangen am 8. Januar 1975

Selenophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester und Thiophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester reagieren mit Methyljodid in *N*-Methylacetamid nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter sind angegeben.

Kinetics of the *Pishchimuka* Reaction

Reactions of *O,O,O*-triethyl phosphoroselenoate and *O,O,O*-triethyl phosphorothioate with methyl iodide in *N*-methylacetamide were found to be of second order. The rate constants and the activation parameters are given.

Die *Pistschimuka*-Reaktion¹⁾ wurde trotz der vielseitigen Bearbeitung^{2–5)} kinetisch wenig untersucht. Fukuto^{6, 7)} und Muller⁸⁾ beschränkten sich auf die Untersuchung der Kinetik der thermischen Isomerisierung des Insektizids „Systox“.

Die erste eingehende Untersuchung der Kinetik von der klassischen *Pistschimuka*-Reaktion wurde von Cadogan beschrieben^{9, 10)}. Cadogan stellte fest, daß verschiedene Thiophosphorsäure-*O,O,O*-triestere beim 10fachen Überschuß von Propyljodid nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung reagieren. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt mit den Substituenten am Phosphoratom in folgender Reihe ab: R₂N und ähnliche > R > RO > RS. Es wurde außerdem ein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Solvenspolarität beobachtet. Aufgrund dieser Daten wurden

¹⁾ *P. Pistschimuka*, J. Prakt. Chem. **84**, 746 (1911); J. Russ. Phys. Chem. Soc. **44**, 1406 (1912) [C. **1913/I**, 1581].

²⁾ M. I. Kabachnik, T. A. Mastriukova und N. I. Kurochkin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. **1956**, 193 [C. A. **50**, 137271 (1956)].

³⁾ H. Teichmann und G. Hilgetag, Angew. Chem. **79**, 1077 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1013 (1967).

⁴⁾ Hoang Phuong Nguyen, Nguyen-Thanh-Thuong und P. Chabrier, C. R. Acad. Sci., Ser. C **272**, 1145 (1971).

⁵⁾ Organic Selenium Compounds: their Chemistry and Biology, Ed. D. L. Klayman und W. H. H. Günther, S. 337–339, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto 1973.

⁶⁾ T. R. Fukuto und R. L. Metcalf, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5103 (1954).

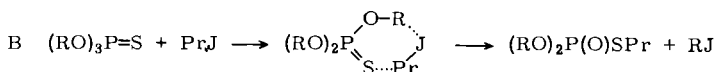
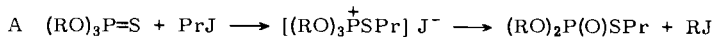
⁷⁾ T. R. Fukuto und E. M. Stafford, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6083 (1957).

⁸⁾ N. Muller und J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5182 (1956).

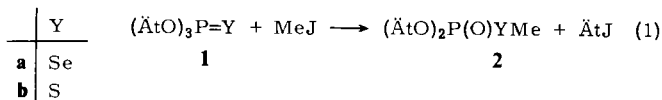
⁹⁾ A. J. Burn und J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc. **1961**, 5532.

¹⁰⁾ A. J. Burn, J. I. G. Cadogan und A. B. Foster, Chem. Ind. (London) **1961**, 591.

von *Cadogan* zwei Mechanismen für möglich gehalten: A mit ionischem Zwischenprodukt, B mit cyclischem Übergangszustand:



In dieser Arbeit wird die Kinetik der Reaktionen von Selenophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester (**1a**) und Thiophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester (**1b**) mit Methyljodid verglichen:



Die Bestimmung der Geschwindigkeit der nach Gl. (1) verlaufenden Reaktionen erfolgte aufgrund spektroskopischer Messungen (siehe Exp. Teil). Als Solvens diente *N*-Methylacetamid. Die Geschwindigkeitsmessungen erfolgten stets unter Bedingungen pseudoerster Ordnung (Methyljodid in 10fachem Überschuß).

Wir haben weiterhin die wahre Reaktionsordnung für die Reaktion von $(\text{ÄtO})_3\text{P}=\text{Se}$ mit MeJ bei 70.0°C in Nitromethan ermittelt, indem wir einen 7–48fachen Überschuß von MeJ angewendet haben (siehe Exp. Teil). Auftragen der von fünf Meßreihen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k' gegen die Methyljodid-Konzentration zeigt eine lineare Abhängigkeit, d. h. der Selenophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester reagiert nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Da sich die Reaktionsordnung in verschiedenen Lösungsmitteln nicht ändert^{9,10}), haben wir die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k_{II} und die aus der Temperaturabhängigkeit resultierenden Aktivierungsparameter für die Reaktion (1) berechnet.

Die Geschwindigkeitskonstanten k' und die Arrhenius-Aktivierungsparameter haben wir nach *Margerison*¹¹⁾ mit einem Konfidenzoeffizienten (confidence level) 0.95 berechnet.

Tab. 1. Kinetische Daten der Reaktion von Selenophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester (**1a**) mit Methyljodid in *N*-Methylacetamid
 $[(\text{ÄtO})_3\text{P}=\text{Se}]_0 = 0.946 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$; $[\text{MeJ}]_0 = 9.46 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

Vers. Nr.	Temp. [°C]	$10^4 k'$ [s ⁻¹]	$10^5 k_{II}$ [Liter · mol ⁻¹ · s ⁻¹]	ΔH^\ddagger_0 [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger_0 [cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹]
1	50.5	1.39 ± 0.02	1.47		
2	55.0	1.93 ± 0.05	2.04		
3	55.0	1.96 ± 0.03	2.07		
4	60.0	2.67 ± 0.12	2.82		
5	60.0	2.71 ± 0.06	2.87	13.3 ± 0.6	-39.7 ± 1.9
6	65.0	3.69 ± 0.18	3.90		
7	70.0	5.03 ± 0.08	5.32		
8	70.0	5.22 ± 0.17	5.52		

¹¹⁾ Comprehensive Chemical Kinetics, Ed. C. H. Bamford und C. F. H. Tipper, Vol. 1, The practice of kinetics, Chapter 5, D. Margerison, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1969.

Aufgrund dieser Daten haben wir die Aktivierungsenthalpien und -entropien nach der Theorie des Übergangszustandes erhalten. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k' , 2. Ordnung k_{II} und die Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Kinetische Daten der Reaktion von Thiophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester (**1b**) mit Methyljodid in *N*-Methylacetamid
 $[(\ddot{A}tO)_3P=S]_0 = 0.954 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$; $[MeJ]_0 = 9.54 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

Vers. Nr.	Temp. [°C]	$10^4 k'$ [s ⁻¹]	$10^5 k_{II}$ [Liter · mol ⁻¹ · s ⁻¹]	ΔH^\ddagger_0 [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger_0 [cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹]
1	80.1	0.74 ± 0.02	0.77		
2	80.1	0.79 ± 0.03	0.83		
3	85.0	1.22 ± 0.03	1.27		
4	90.7	1.96 ± 0.03	2.06	22.3 ± 1.0	-18.2 ± 2.8
5	95.0	3.01 ± 0.12	3.15		
6	100.1	4.40 ± 0.18	4.61		
7	100.1	4.47 ± 0.16	4.69		

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (1) bei gleicher Temperatur durch die Nucleophilie des Selen- und Schwefelatoms bestimmt wird; die Selenverbindung **1a** reagiert etwa 10–20mal rascher als das Schwefelderivat **1b** (siehe Tab. 3).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k_{II} für die Reaktion von $(\ddot{A}tO)_3P=Se$ (**1a**) und $(\ddot{A}tO)_3P=S$ (**1b**) mit MeJ in *N*-Methylacetamid

Temp. [°C]	k_{II} (1a) [Liter · mol ⁻¹ · s ⁻¹]	k_{II} (1b) [Liter · mol ⁻¹ · s ⁻¹]	k_{II} (1a) : k_{II} (1b)
70.0	5.32 · 10 ⁻⁵ a)	2.83 · 10 ⁻⁶ b)	19 : 1
80.0	9.28 · 10 ⁻⁵ b)	8.00 · 10 ⁻⁶ a)	11 : 1

a) Mittelwerte von zwei Messungen.

b) Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung berechnet.

Eine etwa 4fach größere Geschwindigkeit der Reaktion von $(\ddot{A}tO)_3P=Se$ gegenüber $(\ddot{A}tO)_3P=S$ mit BuBr bei 130°C (ohne Lösungsmittel) wurde schon qualitativ beobachtet¹²⁾.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nucleophilie des Selen- und Schwefelatoms sowie auch von der Polarität des Lösungsmittels spricht dafür, daß die Reaktion von $(\ddot{A}tO)_3P=Se$ und $(\ddot{A}tO)_3P=S$ mit MeJ in *N*-Methylacetamid nach dem Mechanismus A verläuft. Den Einfluß des Lösungsmittels illustrieren die Daten der zitierten Arbeiten^{9, 10)}: die Reaktion von $(\ddot{A}tO)_3P=S$ mit MeJ in *N*-Methylacetamid ($\epsilon = 166$) bei 105°C führt zu $(\ddot{A}tO)_2P(O)SMe$ (68%) in 45 Minuten, während in Nitromethan ($\epsilon = 36$) bei 101°C sich 65% $(\ddot{A}tO)_2P(O)SMe$ nach 120 Stunden bildet. Die Bildung eines polaren Übergangszustandes wird auch durch die negativen Aktivierungsentropiewerte

¹²⁾ N. P. Grechkin, I. A. Nuretdinov, N. A. Buina und L. K. Nikinorova, Khim. Primen. Fosforog. Soedin. (Chemie und Anwendung der organischen Phosphorverbindungen), Tr. Konf., 4th 1969 (Pub. 1972), 350–357 (Russ), Edited by N. P. Grechkin, „Nauka“, Moscow, USSR [C. A. 78, 136358r (1973)].

und die zu gleicher Zeit starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des Lösungsmittels nahegelegt. Bei der Annahme des Mechanismus A sollte die Bildung des ionischen Zwischenproduktes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion sein, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Methyljodids abhängig ist.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe: Selenophosphorsäure- und Thiophosphorsäure-*O,O,O*-triäthylester (**1a**, **b**) wurden durch Addition von Selen bzw. Schwefel an Triäthylphosphit in Benzol erhalten¹⁾. Die Reinheitsprüfung der Ester erfolgte spektroskopisch (¹H-NMR und IR) und gaschromatographisch (Säule 10' × 3/8", 10% DEGA auf Chromosorb W). *N*-Methylacetamid wurde nach Literaturangaben gereinigt¹³⁾. — ¹H-NMR-Spektren: 60-MHz-Spektrometer der Fa. Jeol C-60-HL, Tokyo.

Kinetische Messungen: Die Umsetzung nach Gleichung (1) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus meßtechnischen Gründen (Integrationsgenauigkeit) wurden ca. 0.9 M Lösungen der Ester **1a**, **b** in *N*-Methylacetamid eingesetzt. Gemessen wurde die Änderung der Triplets der Äthyl-CH₃-Gruppen im Substrat und im Produkt sowie des Dubletts der CH₃Se- bzw. CH₃S-Gruppe in **2**.

Beispiel: In 8 Ampullen (6.5 cm × 2 cm) wurden je 0.374 ml (0.493 g; 2.0 mmol) **1a**, 1.24 ml (2.48 g; 20 mmol) MeJ und 0.5 ml *N*-Methylacetamid mittels einer Spritze eingesetzt. Die zugeschmolzenen Ampullen wurden in ein auf 50.5 ± 0.1°C thermostatisiertes Ölbad eingetaucht. Zu bestimmten Zeiten wurden MeJ und ÄtJ bei 1–3 Torr abdestilliert und für jede Probe die NMR-Signale bestimmt (Vergleich mit Eichlösungen definierter Mengen **1a**, **b** in *N*-Methylacetamid). In allen Versuchen ließen sich die Meßergebnisse bis zu einem Umsatz von ca. 80% durch ein lineares Zeitgesetz beschreiben (Ergebnisse s. Tab. 1 und 2).

Ermittlung der wahren Reaktionsordnung für die Reaktion von (ÄtO)₃P=Se (1a**) mit MeJ in Nitromethan:** Die Geschwindigkeitsgleichung $v = k[(\text{ÄtO})_3\text{P}=\text{Se}]^1[\text{MeJ}]^n$ (k = wahre Geschwindigkeitskonstante) kann bei Anwendung eines großen Überschusses von MeJ zu $v = k'[(\text{ÄtO})_3\text{P}=\text{Se}]$ vereinfacht werden; $k' = k[\text{MeJ}]^n$. k' wurde für verschiedene MeJ-Konzentrationen bestimmt (Tab. 4).

Tab. 4. Ermittlung der wahren Reaktionsordnung für die Reaktion von (ÄtO)₃P=Se (**1a**) mit MeJ in Nitromethan (1 ml) bei 70.0°C

Meßreihe	$\frac{[(\text{ÄtO})_3\text{P}=\text{Se}]_0}{[\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}]}$	$\frac{[\text{MeJ}]_0}{[\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}]}$	$\frac{[\text{MeJ}]_0}{[(\text{ÄtO})_3\text{P}=\text{Se}]_0}$	$10^4 k'$ [s ⁻¹]	$10^5 k_{II}^a)$ [Liter · mol ⁻¹ · s ⁻¹]
I	0.340	2.51	7	2.20	8.76
II	0.316	3.49	11	3.02	8.65
III	0.275	5.73	21	4.95	8.64
IV	0.220	7.30	33	6.10	8.36
V	0.183	8.77	48	7.50	8.55

$$^a) k_{II} = \frac{k'}{[\text{MeJ}]}$$

Die Reaktionsordnung in bezug auf MeJ ist $n = 0.974 \pm 0.017$; $k_{II} = 8.42 \cdot 10^{-5}$ Liter · mol⁻¹ · s⁻¹ (n und k_{II} berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate).

¹³⁾ A. Weissberger, Techniques of Organic Chemistry, Vol. VII, Interscience, New York 1955.