

Journal of Organometallic Chemistry, 116 (1976) 141–151
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KINETIK UND MECHANISMUS DES ZERFALLS VON MONOMETHYLTHALLIUMDIACETAT IN LÖSUNG

U. POHL und F. HUBER *

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität, Dortmund (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Februar 1976)

Summary

The kinetics of the decomposition of $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) in D_2O , CD_3OD , CH_3NO_2 , dioxane, CDCl_3 and THF, which yields TlOAc and $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (in D_2O additionally CH_3OD and CH_3COOD in appreciable amounts, and also MeX in the presence of a salt MX), has been studied using NMR spectroscopy. The decomposition follows a first order rate law; in CDCl_3 and THF however, only after an autocatalytic period during which the solution became saturated with TlOAc . Based on kinetic and conductometric data and by comparison with data calculated from derived rate equations, a bimolecular, $\text{S}_{\text{N}}2$, mechanism with rate determining step, the attack of CH_3COO^- and X^- (after addition of MX) at the Tl -bonded CH_3 -group of MeTlOAc^+ is formulated.

Zusammenfassung

Die Kinetik des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) in D_2O , CD_3OD , CH_3NO_2 , Dioxan, CDCl_3 und THF, bei dem TlOAc und $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (in D_2O daneben auch in erheblichem Umfange CH_3OD und CH_3COOD , sowie CH_3X bei Zusatz eines Fremdsalzes MX) entstehen, wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Zerfall folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, in CDCl_3 und THF jedoch erst, nach einer autokatalysierten Anfangsphase, nach Erreichen der Sättigung mit TlOAc . Auf Grund der kinetischen und konduktometrischen Daten und deren Vergleich mit den aus den abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen berechneten Werten wird ein bimolekularer Mechanismus und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ein $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff von CH_3COO^- , bzw., nach Zusatz von MX , der eines konkurrierenden Anions X^- an der Tl -gebundenen CH_3 -Gruppe von MeTlOAc^+ formuliert.

Einleitung

Monoalkylthalliumverbindungen $RTlX_2$, die als Zwischenprodukte bei Oxythallierungsreaktionen Bedeutung haben, sind erheblich unbeständiger als entsprechende Dialkylthalliumverbindungen R_2TlX . So konnte erst 1967 $MeTl(OAc)_2$ ($Me = CH_3$; $OAc = CH_3COO$) als erste Monoalkylthalliumverbindung von Kurosawa und Okawara NMR-spektroskopisch nachgewiesen [1] und schliesslich auch isoliert werden [2]. Die Autoren fanden, dass $MeTl(OAc)_2$ in wässriger Lösung schon bei $20^\circ C$ langsam in Essigsäuremethylester ($MeOAc$), Methanol und $TlOAc$ zerfällt und nahmen zur Deutung des Mechanismus unter Bezug auf Hart und Ingold [3] an, dass in der Lösung $MeTl^{2+}$ -Teilchen vorliegen, die in Me^+ und Tl^+ zerfallen [1,4]. Analog sollen auch andere Alkylthalliumdicarboxylate $RtI(R'COO)_2$ ($R = Me, C_2H_5$; $R' = Me, i-C_3H_7$) in wässriger Lösung wie in unpolaren Lösungsmitteln zerfallen [5]. Im Gegensatz dazu schlug Johnson [6] für den Zerfall von $Me_3CCH_2TlBr_2$ in Pyridin einen S_N2 -Mechanismus vor. Der Zerfall von Oxythallierungsaddukten in Wasser und in Wasser/Methanol-Gemisch soll im wesentlichen über $R'TlOH^+$, bzw. in starken Säuren über $R'Tl^{2+}$ verlaufen [7]. Abgesehen von diesen kürzlich erschienenen Arbeiten [7] sind bisher noch keine kinetischen Messungen des $RTlX_2$ -Zerfalls bekannt geworden. Wir haben die Kinetik des $MeTl(OAc)_2$ -Zerfalls in Wasser und einigen nichtwässrigen Lösungsmitteln verfolgt und berichten nachfolgend darüber.

Ergebnisse

$MeTl(OAc)_2$ zerfällt in wässriger Lösung, wie schon Kurosawa und Okawara [4] angegeben haben, in $TlOAc$, $MeOAc$, $HOAc$ und Methanol; gemäss [4] entstanden bei $100^\circ C$ 60 Mol-% $MeOAc$ und 40 Mol-% Methanol, wir fanden bei Versuchen bei $50^\circ C$ aufgrund des Vergleichs der NMR-Signalfächen der CH_3 -Protonen 75 Mol-% $MeOAc$ und 25 Mol-% Methanol. In Methanol, CH_3NO_2 , $CHCl_3$, THF und Dioxan zerfiel $MeTl(OAc)_2$ langsamer als in Wasser (Tab. 1); es entstand neben $TlOAc$ praktisch nur $MeOAc$, das sich gaschromatographisch bzw. bei Verwendung deuterierter Lösungsmittel NMR-spektroskopisch nach-

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k (h^{-1}) UND AKTIVIERUNGSENERGIEN E_a ($kcal\ mol^{-1}$) DES ZERFALLS VON METHYLTHALLIUMDIACETAT IN D_2O , CD_3OD , CH_3NO_2 , DIOXAN, $CDCl_3$ UND THF

| | T ($^\circ C$) | k | | T ($^\circ C$) | k | | T ($^\circ C$) | k |
|------------------|--------------------|-------|----------------------|--------------------|-------|----------------------------|--------------------|-------|
| D_2O c 0.5 | 30.2 | 0.043 | CD_3OD c 0.5 | 50.0 | 0.053 | CH_3NO_2 c 0.25 | 50.2 | 0.029 |
| | 35.0 | 0.088 | | 55.0 | 0.094 | | 55.3 | 0.047 |
| | 40.0 | 0.167 | | 59.7 | 0.154 | | 59.7 | 0.069 |
| | $E_a = 26.3$ | | | $E_a = 25.3$ | | | $E_a = 19.6$ | |
| Dioxan c 0.25 | 50.2 | 0.010 | $CDCl_3^a$ c 0.25 | 50.0 | 0.020 | THF ^a c 0.25 | 50.0 | 0.022 |
| | 55.3 | 0.017 | | 55.7 | 0.030 | | 55.3 | 0.031 |
| | 59.7 | 0.029 | | 59.7 | 0.037 | | 59.7 | 0.041 |
| | $E_a = 22.6$ | | | $E_a = 13.2$ | | | $E_a = 13.4$ | |

^a Unter Zusatz von festem $TlOAc$; c Konzentration $MeTl(OAc)_2$ in $mol\ l^{-1}$.

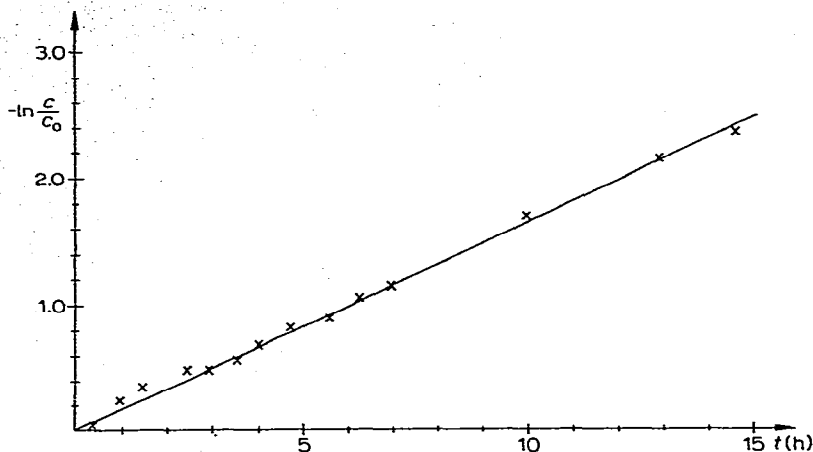


Fig. 1. Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O ; Messung bei 40.0°C , $c_{\text{A}0} = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$.

weisen liess. In CD_3OD bildete sich aus primär entstandenem MeOAc durch Umesterung CH_3OD und $\text{CH}_3\text{COOCD}_3$.

Der Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O (Fig. 1), sowie in CD_3OD , CH_3NO_2 und Dioxan folgt, wie die NMR-spektroskopische Messung der Konzentrationsabnahme von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ ergab, dem Geschwindigkeitsgesetz $-\text{d}[\text{MeTl}(\text{OAc})_2]/\text{d}t = k[\text{MeTl}(\text{OAc})_2]$. Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sind in Tab. 1 aufgeführt. Im untersuchten Konzentrationsbereich, der nach oben durch die Löslichkeiten von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ (ca. 0.5 mol l^{-1}) und nach unten durch die Empfindlichkeit der Messmethode (Aufspaltung der CH_3 -Protonensignale durch Kopplung mit $^{203,205}\text{Tl}$) beschränkt war (Anfangskonzentration ca. 0.1 mol l^{-1}), nahm die Zerfallsgeschwindigkeit mit abnehmender $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Konzentration ab.

In CDCl_3 und THF zerfällt $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ autokatalytisch (Fig. 2). Bei Versuchen zur Ermittlung des Katalysators blieb ein MeOAc -Zusatz ohne Einfluss, während bei TlOAc -Zusatz der $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Zerfall sofort nach 1. Ordnung begann (Tab. 1). Zugabe von TlOAc zu CHCl_3 bzw. THF veränderte deren Leitwert (Tab. 2) praktisch nicht; der Leitwert von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Lösungen ($c = 0.01 \text{ mol l}^{-1}$) in CHCl_3 bzw. in THF stieg jedoch bei TlOAc Zugabe deutlich an (auf 0.03 bzw. $0.34 \mu\text{S}$).

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k DES ZERFALLS VON $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ IN LÖSUNG BEI DER KONZENTRATION c , SOWIE AN 0.01 m $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -LÖSUNGEN BEI 22°C ERMITTELTE LEITWERTE L

| Lösungsmittel | c (mol l^{-1}) | T ($^\circ\text{C}$) | k (h^{-1}) | L (μS) ^a |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| D_2O | 0.5 | 40.0 | 0.167 | 752.5 |
| CD_3OD | 0.5 | 59.7 | 0.154 | 158.0 |
| CH_3NO_2 | 0.25 | 59.7 | 0.069 | 38.3 ^b |
| Dioxan | 0.25 | 59.7 | 0.029 | 0 |
| THF | 0.25 | 59.7 | c | 0.08 |
| CDCl_3 | 0.25 | 59.7 | c | 0.005 |

^a L wurde in nicht-deutierten Lösungsmitteln gemessen. ^b Messung bei 28°C . ^c Autokatalytischer Zerfall.

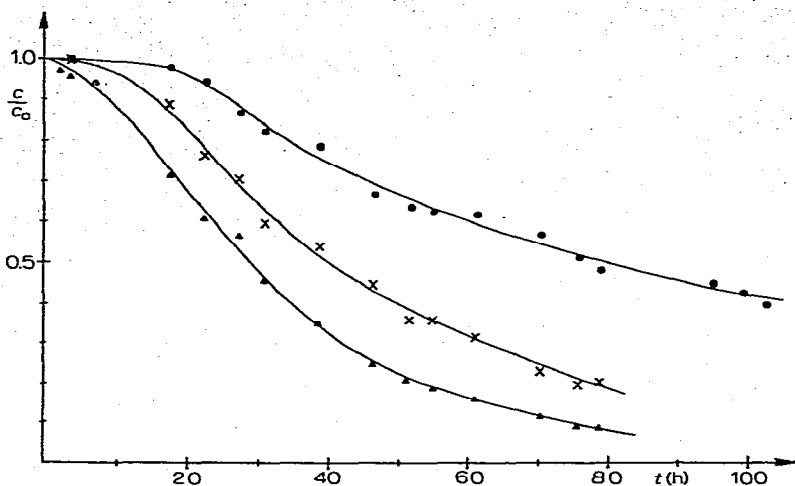


Fig. 2. Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in CDCl_3 ; $c_{\text{A}0} = 0.25 \text{ mol l}^{-1}$, Messungen bei 50.2 (●), 55.3 (X) und 59.7°C (▲).

Pyridin als Lösungsmittel scheint eine Sonderstellung einzunehmen, denn beim Zerfall des $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ entstand TlOAc und neben MeOAc überwiegend *N*-Methyldeuteropyridiniumacetat ($\delta(\text{CH}_3)$ 4.4 ppm). Die Reaktion äquimolarer Mengen von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ und Pyridin in CD_3OD verlief nach 2. Ordnung [8].

Zusatz von Salzen zu wässrigen Lösungen von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ wirkte sich unterschiedlich auf dessen Zerfall aus. Nach Zugabe von KSCN und, wie schon früher berichtet wurde [4], von NaCl , NaBr und NaJ trat sofort Zersetzung ein, wobei sich das jeweilige Thallium(I)-Salz und die entsprechende Methylverbindung (z.B. CH_3SCN , δ 2.8 ppm) bildeten. Im Gegensatz dazu war bei Zusatz von NaOAc , und auch von HOAc , kein besonderer Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu erkennen (Tab. 3); das Verhältnis der Reaktionsprodukte war jedoch zugunsten von MeOAc verändert; mit (ohne) NaOAc -Zusatz betrug es 85(75) Mol-% MeOAc und 15(25) Mol-% Methanol, mit HOAc -Zusatz 80 bzw. 20 Mol-%. Bei Zugabe von Na_2SO_4 entstanden neben je ca. 33 Mol-% MeOAc und Methanol ca. 33 Mol-% Monomethylsulfat. Nach Zusatz von Na_2SO_4 , KClO_3 , NaClO_4 und NaNO_3 (Tab. 3) folgte der Zerfall innerhalb der Fehlergrenze ebenfalls einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Produktverteilung bei KClO_3 -, KClO_4 - und NaNO_3 -Zusatz ca. 60 Mol-% MeOAc und ca. 40 Mol-% Methanol); er wurde mit steigender Salzkonzentration beschleunigt, und die Zerfallsgeschwindigkeit nahm in der Reihenfolge $\text{KClO}_3 < \text{NaClO}_4 < \text{NaNO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4$ zu. Nach Zugabe von KCN waren bei 20°C auch nach 3 Tagen noch keine Zersetzungsprodukte entstanden, vielmehr hatte sich das lösliche $\text{MeTl}(\text{CN})\text{OAc}$ [9] gebildet, das aufgrund einer starken Tl-CN -Bindung eine den R_2TlX -Verbindungen analoge höhere Stabilität aufweist. K_2CO_3 -Zusatz bewirkte in 3 Tagen bei 20°C kaum Zersetzung, jedoch waren die Kopplungskonstanten $J(^{205}\text{Tl}-^1\text{H})$ bzw. $J(^{203}\text{Tl}-^1\text{H})$ von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ (916 bzw. 910 Hz) und die chemische Verschiebung (0.6 ppm) deutlich verschieden (876 bzw. 870 Hz; δ 0.4 ppm, rel. zu *t*-Butanol).

Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Lösungen in den

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k (h^{-1}) DES ZERFALLS VON METHYLTHALLIUMDIACETAT IN D_2O BEI VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN UND IN GEGENWART VON FREMDSALZEN MX UND HOAc

(Konzentrationsangaben c in mol l^{-1} ; A = $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$, E = NaOAc , F = HOAc)

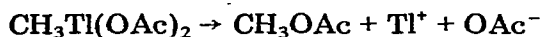
| 1. Ohne Zusätze | | | | |
|---|----------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------|
| | T ($^{\circ}\text{C}$) | k | | |
| $c_A = 0.5$ | 34.8 | 0.087 ^a | | |
| $c_E = 0.2$ | 34.8 | 0.075 | | |
| $c_A = 0.1$ | 34.8 | 0.064 | | |
| 2. Mit Zusatz von NaOAc bzw. HOAc: $c_A = 0.5$ | | | | |
| | T ($^{\circ}\text{C}$) | k | k bei 34.2°C | |
| $c_E = 0.0$ | 35.0 | 0.088 | 0.077 ^a | |
| $c_E = 0.1$ | 34.2 | 0.077 | 0.077 | |
| $c_E = 0.25$ | 34.2 | 0.076 | 0.076 | |
| $c_E = 0.5$ | 34.2 | 0.079 | 0.079 | |
| $c_E = 2.0$ | 33.9 | 0.076 | 0.080 ^a | |
| $c_F = 0.5$ | 33.9 | 0.075 | 0.079 ^a | |
| 3. Mit Zusatz von MX; $c_A = 0.25$; $T = 33.9^{\circ}\text{C}$ | | | | |
| c_{MX} | MX | | | |
| | NaClO_4 | NaNO_3 | Na_2SO_4 | KClO_3 |
| 1.0 | 0.120 | 0.130 | 0.188 | 0.092 |
| 2.0 | 0.124 | 0.178 | 0.244 | |
| 3.0 | 0.156 | 0.270 | | |

^a Extrapolierte Werte.

verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 2) liessen sich nur qualitativ interpretieren, da die Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionensorten nicht bekannt sind. So liess sich abschätzen, dass die Dissoziation des $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in der, auch der Veränderung der Zerfallsgeschwindigkeiten entsprechenden, Reihenfolge $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{NO}_2$ abnimmt. (In CHCl_3 , THF und Dioxan liegt $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ praktisch undissoziiert vor.) Diese Reihenfolge blieb auch bei Anwendung der Walden'schen Regel [10] unverändert.

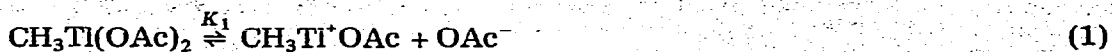
Diskussion

Der Verlauf des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O , CD_3OD , CH_3NO_2 und Dioxan nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung lässt zunächst eine monomolekulare Reaktion vermuten. Der Zerfall von undissoziiertem $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ gemäss:



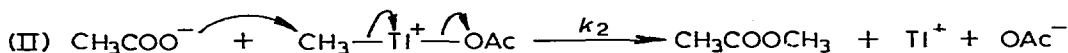
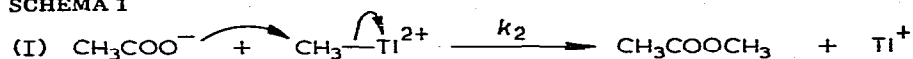
(vgl. dazu auch [11]) lässt sich jedoch ausschliessen, da die Zerfallsgeschwindigkeit mit abnehmender Dissoziation von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in den verschiedenen Lösungsmitteln kleiner wird (Tab. 2). Gegen den monomolekularen Zerfall von $\text{CH}_3\text{TlOAc}^+$ ($\rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Tl}^+ + \text{OAc}^-$) oder $\text{CH}_3\text{Tl}^{2+}$ ($\rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Tl}^+$), die in vorgelagerten Gleichgewichten 1 und 2 entstehen können, spricht, dass Acetationenzusatz die Reak-

tion nicht verlangsamt, wie dies wegen der Verschiebung der Gleichgewichte 1



und 2 zu erwarten wäre; ausserdem erscheint das Auftreten von CH_3^+ unwahrscheinlich (vgl. dazu [11]). Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erniedrigung der $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Konzentration (Tab. 3) ist ebenfalls mit keinem dieser Mechanismen in Einklang zu bringen. Wir nehmen daher einen bimolekularen Mechanismus an, wie dies Johnson [6] für den Zerfall von Neopentylthalliumhalogeniden in Pyridin getan hat. Dabei sind zwei Mechanismen vorstellbar (Schema 1). Nach Mechanismus I wird das in den vorgelagerten Gleichgewichten 1 und 2 entstehende MeTl^{2+} , nach Mechanismus II das nach Gl. 1

SCHEMA 1



entstehende MeTlOAc^+ nukleophil angegriffen. Zur Überprüfung dieser Annahme und zur Entscheidung zwischen I und II wurden die Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt, wobei die Methode des quasistationären Zustandes wegen der während der Reaktion zu erwartenden Konzentrationsänderungen von MeTlOAc^+ bzw. MeTl^{2+} nicht anwendbar war.

Bei Annahme von Mechanismus I ergab sich durch Kombination von Gl. 3 mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 von Gl. 1 und 2 die Gleichung 4:

$$-\frac{dc_{\text{A(Ges)}}}{dt} = k_2 c_{\text{D}} c_{\text{C}} \quad (3)$$

$$-\frac{dc_{\text{A(Ges)}}}{dt} = k_2 K_1 K_2 \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{C}}} \quad (4)$$

(c = Konzentration zur Zeit t ; $\text{A} = \text{MeTl}(\text{OAc})_2$, $\text{B} = \text{MeTlOAc}^+$, $\text{C} = \text{OAc}^-$ aus Dissoziation und/oder Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$, $\text{D} = \text{MeTl}^{2+}$; $c_{\text{A(Ges)}}$ = NMR-spektroskopisch bestimmbare Gesamtmenge von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ und dessen Dissoziationsprodukten; c_{E} = Konzentration zugesetzter Acetationen; c_{A0} = Anfangskonzentration; x = Umsatzvariable).

Mit den Beziehungen $c_{\text{A}} = (c_{\text{A0}} - x)(1 - \alpha)$, $c_{\text{C}} = \alpha(c_{\text{A0}} - x) + x + c_{\text{E}}$ führt Gl. 4 zu Gl. 5, die sich zu Gl. 6 vereinfacht, falls man davon ausgeht, dass der Dissoziationsgrad α sehr klein ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 K_1 K_2 \frac{(c_{\text{A0}} - x)(1 - \alpha)}{\alpha(c_{\text{A0}} - x) + x + c_{\text{E}}} \quad (5)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 K_1 K_2 \frac{(c_{\text{A0}} - x)}{(c_{\text{E}} + x)} \quad (6)$$

Acetatzusätze führten, wie nach Gl. 6 zu erwarten gewesen wäre, bis zu Konzentrationen $c_E = 2 \text{ mol l}^{-1}$ zu keiner Verlangsamung der Reaktion (es trat vielmehr eine geringe Beschleunigung ein), so dass Mechanismus I auszuschließen war.

Wegen des intermediären Auftretens des formal zweifach geladenen MeTl^{2+} kam I ohnehin eine geringere Wahrscheinlichkeit zu.

Für Mechanismus II ergab ein analoges Vorgehen die der Gl. 4 entsprechende Gl. 7:

$$-\frac{dc_{A(\text{Ges})}}{dt} = k_2 K_1 c_A \quad (7)$$

Die Einführung von α führt zu Gl. 8, die unter der vereinfachenden Annahme,

$$-\frac{dc_{A(\text{Ges})}}{dt} = k_2 K_1 (1 - \alpha) c_{A(\text{Ges})} \quad (8)$$

dass α während der Reaktion konstant bleibt; in erster Näherung einer Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung entspricht, was mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht.

Zur Erstellung einer genaueren Geschwindigkeitsgleichung und zur Überprüfung, wie sich α während der Reaktionszeit ändert, wurde das System $\text{MeTl}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}$ betrachtet, in dem gebildetes TlOAc vollständig in Lösung blieb. Dabei wurden die Bildung von Methanol und HOAc , sowie Hydrolyse- und Solvatationsgleichgewichte vernachlässigt.

Für das Gleichgewicht 1 ergibt sich zur Zeit $t = 0$ [$c_A = c_{A0}(1 - \alpha)$, $c_B = c_{A0}\alpha$ und $c_C = c_{A0}\alpha + c_E$] die Gl. 9:

$$K_1 = \frac{c_{A0}\alpha(c_{A0}\alpha + c_E)}{c_{A0}(1 - \alpha)} \quad (9)$$

und zur Zeit $t = t$ [$c_A = (c_{A0} - x)(1 - \alpha)$, $c_B = (c_{A0} - x)\alpha$ und $c_C = (c_{A0} - x)\alpha + x + c_E$] die Gl. 10:

$$K_1 = \frac{(c_{A0} - x)\alpha[(c_{A0} - x)\alpha + x + c_E]}{(c_{A0} - x)(1 - \alpha)} \quad (10)$$

Daraus lässt sich α berechnen:

$$\alpha = -\frac{K_1 + x + c_E}{2(c_{A0} - x)} + \sqrt{\frac{(K_1 + x + c_E)^2}{4(c_{A0} - x)^2} + \frac{K_1}{c_{A0} - x}} \quad (11)$$

Kombiniert man Gl. 10 mit der Geschwindigkeitsgleichung 12 des geschwindig-

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c_B c_C = k_2 K_1 (c_{A0} - x)(1 - \alpha) \quad (12)$$

keitsbestimmenden Schritts in Mechanismus II und setzt Gl. 11 für α ein, so kommt man zur Geschwindigkeitsgleichung 13, die durch numerische Integration gelöst werden kann, wenn die Konstanten k_2 und K_1 bekannt sind.

$$\frac{dx}{dt} = k_2 K_1 (c_{A0} - x) \left[1 + \frac{K_1 + x + c_E}{2(c_{A0} - x)} - \sqrt{\frac{(K_1 + x + c_E)^2}{4(c_{A0} - x)^2} + \frac{K_1}{c_{A0} - x}} \right] \quad (13)$$

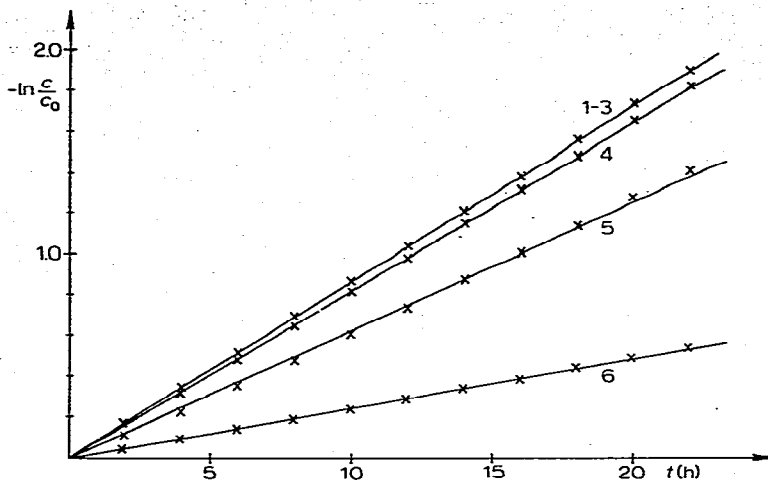


Fig. 3. Nach Gl. 13 berechnetes Konzentrations-Zeit-Verhalten des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O ; $c_{\text{A}0} = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$, $k = 0.087 \text{ h}^{-1}$ bei 34.8°C , vorgegebene Werte von K_1 : (1) $= 10^{-5}$, (2) $= 10^{-4}$, (3) $= 10^{-3}$, (4) $= 10^{-2}$, (5) $= 10^{-1}$ und (6) $= 1 \text{ mol l}^{-1}$. \times = durch Rechnung ermittelte Punkte, — = Vergleichsgerade.

Zur Überprüfung von Gl. 13 mit experimentellen Daten wurde $k_2 K_1 (1 - \alpha) = k_1 (1 - \alpha) = k = 0.087 \text{ h}^{-1}$ (Zerfall in D_2O bei 34.8°C , $c_{\text{A}0} = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$, $c_{\text{E}} = 0$) vorgegeben und K_1 im Bereich von 10^{-5} bis 1 mol l^{-1} , in dem K_1 aufgrund von Abschätzungen aus Leitfähigkeitswerten zu erwarten war, jeweils um eine Zehnerpotenz variiert. Fig. 3 zeigt, dass das berechnete Konzentrations-Zeit-Verhalten weitestgehend mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung übereinstimmt. Für $K_1 = 10^{-5}$, 10^{-4} und $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ sind keine Abweichungen feststellbar, für $K_1 = 10^{-2}$, 10^{-1} und 1 mol l^{-1} nimmt die Steigung der Kurve mit der Zeit etwas zu. Die Abweichungen von einer Geraden sind jedoch so gering, dass sie innerhalb der Fehlergrenze der Messmethode liegen.

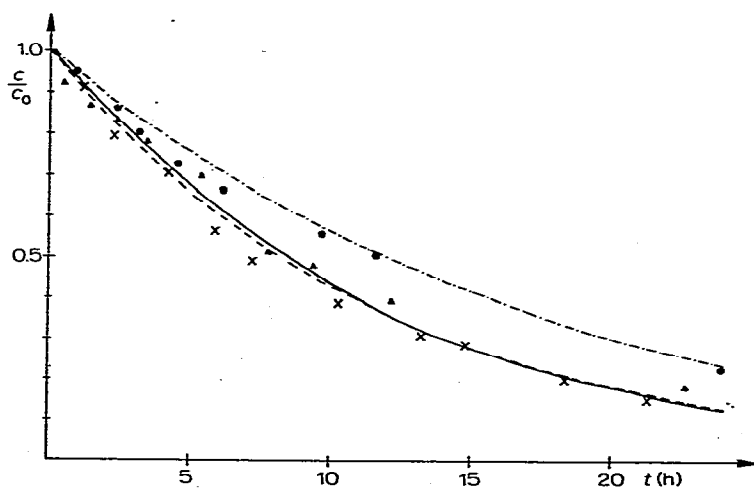


Fig. 4. Vergleich von berechneten und gemessenen Konzentrations-Zeit-Abhängigkeiten der Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O ; $c_{\text{A}0} = 0.1/0.5/0.5$; $c_{\text{E}} = 0/0/2.0 \text{ mol l}^{-1}$; $T = 34.8/35.0/33.9^\circ\text{C}$; experimentelle Werte bzw. berechneter Verlauf; \bullet bzw. \cdots / \times bzw. — / \blacktriangle bzw. \cdots .

Aus der Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von c_A ergaben sich durch Näherungsrechnung Werte für k_2K_1 und K_1 (0.097 h^{-1} bzw. $0.0415 \text{ mol l}^{-1}$; T 34.8°C). Die damit berechneten und die gemessenen Konzentrations-Zeit-Abhängigkeiten zeigten bei unterschiedlichem c_{A0} und ohne bzw. mit NaOAc-Zusatz gute Übereinstimmung (Fig. 4). Dies lässt den Schluss zu, dass der Mechanismus II mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit zutreffend ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O ist dann eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am positivierten [9] C-Atom der Tl-gebundenen CH_3 -Gruppe in MeTlOAc^+ . Analog dazu ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von Pyridin mit $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Methanol, die einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgt, ein entsprechender Angriff einer Pyridinmolekel an der Tl-gebundenen CH_3 -Gruppe [8]. Für einen nukleophilen Angriff am Tl-gebundenen C-Atom spricht auch die Tatsache, dass bei der Reaktion von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{TlOAc}$ mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, die über die unbeständige Monoalkylthalliumverbindung verläuft, als Zerfallsprodukt ausschliesslich Essigsäure-*n*-propylester bzw. dessen Hydrolyseprodukte entstehen, jedoch keine Umlagerungsprodukte [8].

Die Methanolbildung beim Zerfall in D_2O -Lösung kann zwei Ursachen haben. Einmal können durch Hydrolyse von TlOAc gebildete OH^- -Ionen (pH-Wert einer 0.5 m TlOAc-Lösung = 8.8) bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Acetationen konkurrieren. Experimentell konnte jedoch beim Zerfall in 1 m NaOH keine deutliche Änderung der Produktverteilung beobachtet werden und auch beim Zerfall in 0.5 m HOAc-Lösung entstand Methanol. Es ist daher davon auszugehen, dass die zweite Möglichkeit, die Esterspaltung, dominiert.

Zur Deutung des Zersetzungsverhaltens von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in wässriger Lösung in Gegenwart von Fremdsalzen (vgl. Tab. 3) nehmen wir an, dass Acetat nicht vollständig gegen die zugesetzten Anionen ausgetauscht wird, so dass die Stabilisierung nicht verloren geht. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass beim Versuch $\text{MeTl}(\text{NO}_3)_2$ durch Umsetzung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und Me_2TlNO_3 darzustellen, die Methylthalliumverbindung vollständig zu TlNO_3 zerfällt; fügt man jedoch Acetat zu, so lässt sich die Bildung einer Monomethylthalliumverbindung nachweisen [8]. Die Beeinflussung des Zerfalls durch Fremdanionen X^- ist damit im wesentlichen als Konkurrenzreaktion zum $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff der Acetationen zu sehen, zumal die Reaktionsprodukte MeX , soweit sie nicht sofort hydrolysierten, nachgewiesen wurden. Inwieweit bei Halogenidzusatz vollständiger Austausch der Acetatliganden und der damit verbundene Wegfall der Chelatstabilisierung oder eine relativ hohe Geschwindigkeit des konkurrierenden $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriffs für den sehr raschen Zerfall verantwortlich ist, müssen weitere Versuche klären. Erhöht man die Ionenstärke durch NaOAc-Zusatz in vergleichbarer Weise, so erfolgt keine entsprechende Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist dadurch erklärbar, dass wohl mehr OAc^- für den nukleophilen Reaktionsschritt zur Verfügung steht, dass aber andererseits durch Verschiebung des Gleichgewichts 1 die MeTlOAc^+ -Konzentration abnimmt.

Der Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Methanol und CH_3NO_2 , in denen seine Dissoziation allerdings erheblich kleiner ist als in Wasser, lässt sich wie in wässriger Lösung (ohne und mit Fremdsalzzusatz) mit der Annahme des $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus in Einklang bringen. Unter der Annahme, dass TlOAc in jenen Lösungsmitteln schwerlöslich ist, kann man für $c_E = 0$ analog zur Ableitung von Gl. 13 die Gl. 14 herleiten. Eine Modellrechnung für verschiedene Konzentrationen ergab ebenfalls

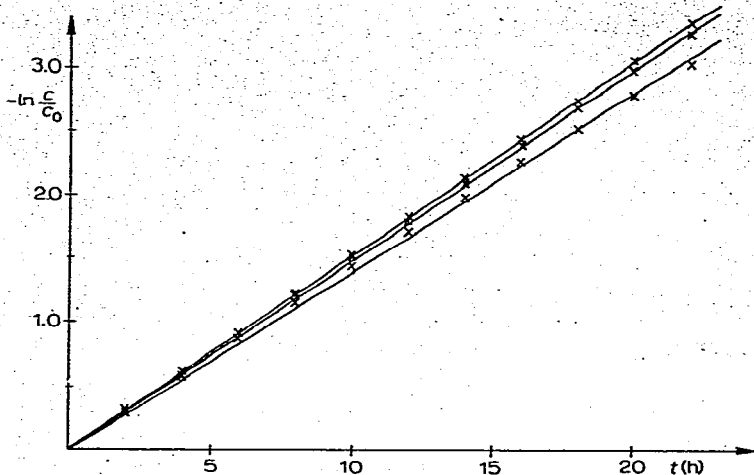


Fig. 5. Nach Gl. 14 berechnetes Konzentrations-Zeit-Verhalten des Zerfalls von $\text{MeTi}(\text{OAc})_2$ in CD_3OD ; $c_{\text{A}0} = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$, $k = 0.154 \text{ h}^{-1}$ bei 59.7°C , vorgegebene Werte von K_1 : (1) $= 10^{-5}$, (2) $= 10^{-4}$ und (3) $= 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. X = durch Rechnung ermittelte Punkte, — = Vergleichsgerade.

Abhängigkeiten von $\ln c_{\text{A}}/c_{\text{A}0}$ gegen t , die einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gut entsprachen (vgl. Fig. 5).

$$\frac{dx}{dt} = k_2 K_1 (c_{\text{A}0} - x) \left[1 + \frac{K_1}{2(c_{\text{A}0} - x)} - \sqrt{\frac{K_1^2}{4(c_{\text{A}0} - x)} + \frac{K_1}{(c_{\text{A}0} - x)}} \right] \quad (14)$$

Zur Klärung des in Dioxan sofort nach 1. Ordnung und langsamer ablaufenden Zerfalls und des durch TiOAc katalysierten Zerfalls in CDCl_3 und THF , in welchen Lösungsmitteln $\text{MeTi}(\text{OAc})_2$ praktisch undissoziiert vorliegt, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Experimenteller Teil

$\text{MeTi}(\text{OAc})_2$ wurde gemäss [2] dargestellt und durch Umkristallisation aus CHCl_3 und Waschen mit Benzol gereinigt. Die Lösungsmittel (p.a.-Qualitäten) wurden nach üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen erfolgten mit dem 60 MHz NMR-Spektrometer A60-D der Fa. Varian; die Leitwerte wurden mit einer Philips-Messzelle (Zellkonstante 0.705 cm^{-1}) in Verbindung mit dem Metrohm-Konduktoskop E 365 gemessen.

Der Zerfall des $\text{MeTi}(\text{OAc})_2$ wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch die zeitliche Verfolgung der Konzentrationsänderungen von Ausgangsverbindung und Folgeprodukten quantitativ erfasst. Obschon die NMR-Signale der Me-Protonen des $\text{MeTi}(\text{OAc})_2$ (δ 1.6–1.7 ppm, relativ zu TMS) deutlich getrennt von allen übrigen ^1H -Signalen auftraten, wurden zur Erleichterung der Bestimmung der Produktverhältnisse deuterierte Lösungsmittel verwendet. Da die Kopplungskonstante der $^{205}\text{Tl}-^1\text{H}$ -Kopplung nur ca. 6 Hz grösser ist als die der $^{203}\text{Tl}-^1\text{H}$ -Kopplung und die Resonanzsignale sich überschneiden, wurde die Gesamtfläche der beiden Resonanzsignale ausgemessen; diese wurde auf die Signalfäche einer Standardsubstanz (CHCl_3 bzw. t-Butanol) bezogen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Kurosawa und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 21.
- 2 H. Kurosawa und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 93.
- 3 C.R. Hart und C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, (1967) 4372.
- 4 H. Kurosawa und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 211.
- 5 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 6 M.D. Johnson, *Chem. Commun.*, (1970) 1037.
- 7 L. Nadon und M. Zador, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2667; C. Beaudry und M. Zador, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 265.
- 8 U. Pohl und F. Huber, unveröffentlicht.
- 9 H. Kurosawa und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 241.
- 10 P. Walden, H. Ulich und G. Busch, *Z. Physik. Chem.*, 123 (1926) 429; P. Walden und E.I. Birr, *Z. Physik. Chem. A*, 153 (1931) 1.
- 11 A. McKillop und E.C. Taylor, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 147.