

REAKTIONEN VON ORGANOMETALLVERBINDUNGEN IV*. ÜBER DEN EINFLUSS DES ORGANISCHEN LIGANDEN UND DES ZENTRALATOMS AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER ACIDOLYSE VON TETRAORGANOPLUMBANEN UND TETRAORGANOSTANNANEN

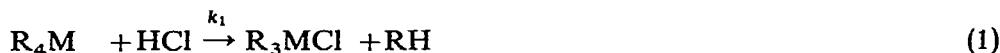
V. BADE UND F. HUBER**

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 7. April 1970)

SUMMARY

The reactions of $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$, $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ with hydrochloric acid in methanol or a methanol/benzene mixture proceed, as following the reaction conductometrically showed, as competitive, consecutive 2nd order reactions. The rate constants of the two partial reactions



were calculated both with an analog-computer and the "time-ratio" methods. The values of k_1 and k_2 are greater for the acidolysis of the organolead compounds than for the analogous tin compounds. k_1 decreases with increasing size of the alkyl groups, on the contrary, k_2 shows a tendency to increase. The difference in the reactivity of the various series will be traced back to the dependence on the one hand of the M-C bond energy and on the other hand of the solvation energies.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$, $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ mit Chlorwasserstoff in Methanol bzw. einem Methanol/Benzol-Gemisch verlaufen, wie die konduktometrische Verfolgung der Reaktionen zeigte, als konkurrierende Konsekutivreaktionen 2. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen



*Für III. Mitteilung siehe Ref. 7a.

**Neue Anschrift: Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland).

werden sowohl mit dem Analogrechner als auch mit Hilfe der "Time-ratio"-Methode berechnet. Die Werte von k_1 und k_2 sind bei Acidolysen der Organobleiverbindungen grösser als bei den analogen Zinnverbindungen. Mit zunehmender Grösse der Alkylgruppen nimmt k_1 ab, k_2 zeigt hingegen zunehmende Tendenz. Die Unterschiede der verschiedenen Reaktivitätsreihen werden auf Abhängigkeiten der Bindungsenergien der M-C-Bindung einerseits und Solvatationsenergien andererseits zurückgeführt.

EINLEITUNG

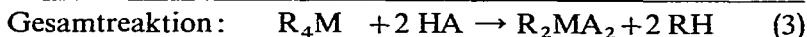
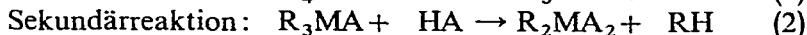
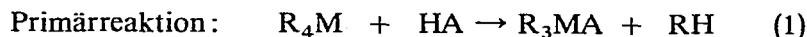
Die Frage nach dem Mechanismus der Acidolyse metallorganischer Verbindungen R_nM scheint zugunsten eines elektrophilen Verlaufes der Substitution des organischen Restes R entschieden zu sein¹⁻⁴. Dessy, Reynolds und Kim⁵ schlugen einen S_{Ei} -Mechanismus mit elektrophiler Initiierung vor. Nach Gielen und Nasielski⁶, die eine Abhängigkeit des Mechanismus vom Lösungsmittel feststellten, läuft in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugt ein S_{Ei} -Mechanismus ab, während in polaren Lösungsmitteln der S_{E2} -Mechanismus überwiegt. In den genannten Arbeiten wurde jedoch immer nur die Substitution eines einzigen organischen Restes, niemals auch Folgereaktionen, so die Weiterreaktion des Primärsubstitutionsproduktes $R_{n-1}MA$ mit der Säure HA zum Disubstitutionsprodukt $R_{n-2}MA_2$, betrachtet.

Wir haben vor einiger Zeit⁷ erstmals auch den Sekundärschritt der Acidolyse von Tetraorganoplumbanen untersucht. Über weitere Arbeiten zur Aufklärung des gesamten Reaktionsablaufes der Acidolyse von R_4M ($M = Sn, Pb$) wird unter besonderer Berücksichtigung der Einflüsse der organischen Reste R ($R = p$ -Methoxyphenyl, Phenyl, Methyl, Äthyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl) und des Zentralatoms im folgenden berichtet.

ERGEBNISSE

Die Acidolyse von Tetraorganoplumbanen R_4Pb und Tetraorganostannanen R_4Sn

Die für präparative Zwecke nützliche Umsetzung von R_4Pb und R_4Sn ($R = \text{Alkyl- oder Arylrest}$) mit aciden Verbindungen HA führt in einer Primär- und einer anschliessenden Sekundärreaktion über das Monosubstitutionsprodukt R_3MA zum Disubstitutionsprodukt R_2MA_2 :



Das Trisubstitutionsprodukt RMA_3 lässt sich nur in wenigen besonderen Fällen, ausschliesslich von Tetraorganostannanen ausgehend, durch Acidolyse gewinnen; eine Vierfachsubstitution gelingt beim Tetravinylstannan, das mit Carbonsäuren Zinntetracarboxylate ergibt⁸. Die Acidolyse von Tetraorganoplumban ermöglicht nur die Zweifachsubstitution, wenn übliche Reaktionsbedingungen gewählt werden; unter drastischen Bedingungen entstehen Blei(II)-Verbindungen.

Die mit Hilfe der Titration und Konduktometrie erhaltenen Daten über den

zeitlichen Verlauf der Acidolyse von R_4M mit HCl-Lösungen ergaben, dass die Reaktionsschritte (1) und (2) jeweils 2. Ordnung sind, d.h. 1. Ordnung bezüglich jeder Komponente; damit musste auf eine konkurrierende Konsekutivreaktion 2. Ordnung geschlossen werden^{7,9,10}.

Der Einfluss der metallorganischen Verbindung auf den Ablauf der Acidolyse

Neuere Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Acidolyse metallorganischer Verbindungen sind durch Variation des organischen Restes in den Ausgangsverbindungen vorwiegend beim Quecksilber^{5,11,12}, Silicium^{13,14} und Zinn⁶ vorgenommen worden.

Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurden die symmetrischen Tetraorganoplumbane und -stannane gewählt. Die Alkylverbindungen wurden im Lösungsmittel Methanol, die Arylverbindungen, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Methanol, in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 Vol.-% Methanol und 80 Vol.-% Benzol umgesetzt.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Primärreaktion (1) der Umsetzung von R_4Pb mit HCl (Tabelle 1) führen zu der Reaktivitätsreihe $CH_3 > C_2H_5 > n-C_3H_7 \geq n-$

TABELLE 1

A. DIE ABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 VOM SUBSTITUENTEN R IN R_4Pb

Reaktion: $R_4Pb + HCl$; Reaktionstemperatur: 50.0°.

Lösungs- mittel	Geschwindigkeitskonstante k_1 ($l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)					
	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
20% Methanol 80% Benzol	197	43.0	2.84	(0.618) ^a	(0.348) ^a	(0.318) ^a
Methanol			1.126	0.245 ⁷	0.138	0.126

^aAus dem Verhältnis von $k_1[(CH_3)_4Pb]$ in den beiden Lösungsmitteln für die Acidolyse im Lösungsmittelgemisch 20% Methanol + 80% Benzol berechnet.

B. RELATIVE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN BEZOGEN AUF $k_1[(n-C_4H_9)_4Pb = 1]$

Lösungsmittel 20% Methanol + 80% Benzol.

Relative Geschwindigkeitskonstante k_1 (rel)					
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
619	135	8.9	1.95 ⁷	1.1	1.0

C₄H₉, die mit der von Gielen und Nasielski⁶ gefundenen Reihe für die Tetralkylstannane in polaren oder nucleophilen Lösungsmitteln übereinstimmt. (In unpolaren Lösungsmitteln wurde die Reaktivitätsreihe $CH_3 < C_2H_5 > n-C_3H_7 < iso-C_3H_7$ beobachtet⁶).

Die Reaktivitätserhöhung beim Übergang von Tetraphenyl- zu Tetrakis(*p*-methoxyphenyl)plumban findet ihre Parallele in der Zunahme der Geschwindig-

TABELLE 2

VERGLEICH DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND k_2 DER ACIDOLYSE VON R_4Sn UND R_4Pb MIT HCl IN METHANOL BEI 50°

A. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1

R	$k_1 \cdot 10^{-1}$ (l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)		k_1 (rel) ^d	
	R ₄ Sn	R ₄ Pb	R ₄ Sn	R ₄ Pb
CH ₃	0.359 ^a , 0.138 ^b	11.26	1 ^b	81.5
C ₂ H ₅		2.457 ⁷		17.8
n-C ₃ H ₇		1.38		10
i-C ₃ H ₇	0.104 ^a , 0.041 ^b		0.3 ^b	
n-C ₄ H ₉	0.189 ^c , 0.049 ^b	1.26	0.35 ^b	9.1

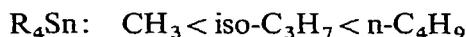
B. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_2

R	$k_2 \cdot 10^{-2}$ (l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)		k_2 (rel) ^d	
	R ₄ Sn	R ₄ Pb	R ₄ Sn	R ₄ Pb
CH ₃	0.625 ^a , 0.104 ^b	0.192	1 ^b	1.9
C ₂ H ₅		0.222 ⁷		2.1
n-C ₃ H ₇		1.135		10.9
i-C ₃ H ₇	0.612 ^a , 0.115 ^b		1.1 ^b	
n-C ₄ H ₉	1.73 ^c , 0.24 ^b	0.683	2.3 ^b	6.6

^aReaktionstemp. 60.0°. ^bAus der Temperaturabhängigkeit für die Reaktionstemp. 50° abgeschätzt. ^cReaktionstemp. 63.0°. ^dRelative Geschwindigkeitskonstante bezogen auf k_1 bzw. k_2 [(CH₃)₄Sn] = 1.

keiten um den Faktor 29, die Dessy¹¹ bei der Acidolyse der entsprechenden Arylquecksilberverbindungen mit HCl in einem Gemisch aus Dimethylsulfoxid und Dioxan fand.

Der Vergleich der Alkyl-Reaktivitätsreihen der Primärreaktion von R₄Pb und R₄Sn (Reaktivitätsreihe: CH₃ > i-C₃H₇ = n-C₄H₉) in Methanol (Tabelle 2A) zeigt eine deutliche Minderung der Reaktivität der Stannane und höhere Geschwindigkeitsunterschiede. Aus Tabelle 2B ergeben sich als Reaktivitätsreihen der Sekundärreaktion (2) der Acidolyse von R₄Pb bzw. R₄Sn mit HCl



und die Feststellung, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Sekundärreaktion

TABELLE 3

VERHÄLTNISS DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1/k_2 DER ACIDOLYSE VON R₄Pb UND R₄Sn MIT HCl IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN SUBSTITUENTEN R

Die Werte sind aus der Tabelle 2 entnommen.

Element	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
Pb	590	110 ⁷	12.2		18.5
Sn	13.3			3.6	2.0

der zinn- und bleiorganischen Verbindungen angeglichen haben; die Methylblei-Verbindung reagiert nach (2) nur doppelt so schnell, nach (1) hingegen etwa 80mal schneller als die entsprechende Zinnverbindung. Betrachtet man das Verhältnis k_1/k_2 (Tabelle 3), so wird offenbar, dass die Sekundärreaktion beim Blei wesentlich stärker gehindert ist als beim Zinn. Die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen (1) und (2), die bei $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ein Maximum hat, gleicht sich aber mit wachsender Alkylkette aus.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Die Geschwindigkeit der Acidolyse von Tetraorganoverbindungen R_4M nimmt—bei gleichem organischen Rest R—von den Plumbanen zu den Stannanen mit der Erhöhung der Stärke der M–C-Bindung ab. Die sehr deutlichen Unterschiede der Geschwindigkeiten der Primär- und Sekundärreaktion hängen in völlig analoger Weise mit der durch die Substitution eines Restes R durch den elektronegativen Säurerest A bedingten Erhöhung der Stärke der M–C-Bindung in der metallorganischen Ausgangskomponente der Sekundärreaktion zusammen. Die durch die Substitution verursachten Veränderungen im metallorganischen Reaktionspartner müssen jedoch auch die Wechselbeziehung der Akzeptorfunktionen der Organometallkomponente mit dem aciden Reaktionspartner HA einerseits und mit den Lösungsmittelmolekülen andererseits beeinflussen, was sich besonders dann in selektierender Weise auswirken kann, wenn verschiedene Reaktionsmechanismen zur Wahl stehen.

Für die stark verringerte Aktivität des Primärproduktes der Acidolyse der Alkylverbindungen mit HCl in Methanol machen wir daher nicht ausschliesslich die vergrösserte Bindungsstärke der M–C-Bindung verantwortlich, sondern auch die verstärkte Solvatation des organometallischen Reaktionspartners. Im Gegensatz zur Tetraalkylverbindung erfolgt in Methanol starke Solvatation des Monosubstitutionsproduktes, wobei sich Solvate des formalen Trialkylblei-Kations und Anion-Lösungsmittel-Assoziante bilden¹⁵. Dies erschwert die Weiterreaktion des kationischen Solvatkomplexes, da die erhöhte Solvatationsenergie überwunden werden muss, bevor es zur Bildung eines aktivierten Komplexes kommen kann.

Die relative Erhöhung der Stärke der M–C-Bindung des Monosubstitutionsproduktes gegenüber dem Ausgangsprodukt R_4M ist bei den Zinnverbindungen auf Grund der an sich schon—im Vergleich zu analogen Bleiverbindungen—höheren kovalenten Bindungsenergie der Sn–C-Bindungen und der geringeren Polarisierbarkeit weniger gross. Mit dieser Deutung steht im Einklang, dass der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Primärreaktion und Sekundärreaktion beim Zinn wesentlich geringer ist als bei Blei. Ausserdem wird auch der erhebliche Unterschied des Lösungsmiteleinflusses auf die Primär- und Sekundärreaktion der bleiorganischen Verbindungen gegenüber den zinnorganischen Verbindungen¹⁶ erklärlich.

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten $k_1(\text{rel})$ und $k_2(\text{rel})$ (Tabelle 2) verdeutlichen den Einfluss der Alkylgruppen auf die Acidolyse; bei Organoblei- und Organozinnverbindungen nimmt k_1 mit zunehmender Grösse des Alkylrestes ab, während k_2 (mit Ausnahme der Umkehrung bei den n-Propyl- und n-Butylbleiverbindungen) wächst. Geht man davon aus, dass R_4M , die Ausgangssubstanz von (1), keinen stärkeren Solvatationseinflüssen unterliegt, so müsste die Bindungsstärke der

aufzuspaltenden M–C-Bindung den Ausschlag für die Abstufungen von k_1 geben. Da die M–C-Bindungsstärke der Methylverbindungen in den Alkylreihen R_4Pb und R_4Sn den höchsten Wert hat¹⁷ (Pb–C/Sn–C: Methyl $36.5 \pm 1/52.1 \pm 1.1$; Äthyl $30.8 \pm 2/46.2 \pm 2$; Butyl—/46.7 ± 2.1), k_1 aber bei den Methylverbindungen ebenfalls am grössten ist, müssen noch weitere Einflussgrössen die Einordnung von k_1 bestimmen. Es muss angenommen werden, dass die Solvataion des jeweilig entstehenden metallorganischen Acidolyseproduktes einen wesentlichen Energiebetrag zur Gesamtbilanz beisteuert und dadurch den Reaktionsablauf beeinflussen kann. Da wir aus Leitfähigkeits- und Löslichkeitsuntersuchungen ableiten konnten, dass die Solvataion von R_3MA mit länger werdender Kohlenstoffkette in R abnimmt, darf daraus gefolgert werden, dass die Solvationsenergie mit abnehmender Alkylgrösse zunimmt. Bei den Methylverbindungen müsste sie einem deutlichen Maximalwert zustreben und dadurch wegen der energetischen Begünstigung der Bildung des solvatisierten Reaktionsproduktes die Abspaltung der Methylgruppe innerhalb eines Reaktionskomplexes erleichtern. Dies kann verständlich machen, dass bei der Acidolyse der Alkylverbindungen die Geschwindigkeit von (1) bei den Methylverbindungen ein Maximum erreicht.

Auf den Ablauf von (2) kann sich die Solvataion nicht in ähnlich eklatanter Weise auswirken, da zwischen dem Solvationsverhalten der Ausgangssubstanz und dem des Reaktionsproduktes keine derartig grossen Unterschiede wie bei (1) auftreten. Muss für (2) mit zunehmender Kettenlänge wegen der Abnahme der Solvataion fortschreitend weniger Energie zur Überwindung der Solvationsenergie beim Angriff der Säure auf die Ausgangssubstanz R_3MA aufgewendet werden, so nimmt die bei der Bildung des Produktes R_2MA_2 gewonnene Solvationsenergie mit zunehmender Kettenlänge ebenfalls ab. Die Abstufungen von k_2 sollten daher mehr den Einfluss der Bindungsstärken widerspiegeln und innerhalb der Alkylblei- und Alkylzinnreihen keine grossen Differenzierungen aufweisen. Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen.

Die bei den Bleiverbindungen viel stärker als bei den entsprechenden Zinnverbindungen zu beobachtende Abhängigkeit des Verhältnisses k_1/k_2 von der Grösse der Alkylgruppen ist im Zusammenhang mit den sich bei den Organobleiverbindungen stärker auswirkenden Bindungsunterschieden zwischen unsubstituierter Verbindung und Monosubstitutionsprodukt einerseits (bezüglich k_1) und Mono- und Disubstitutionsprodukt andererseits (bezüglich k_2) zu sehen. Der Acidolyseschritt (2) erscheint folglich durch die Auswirkungen der Solvataion und durch die durch den eingeführten negativen Substituenten erhöhte Stärke der Bindung der übrigen Substituenten R gegenüber dem Acidolyseschritt (1) gehemmt.

Die scheinbar starke Begünstigung der Sekundärreaktion der Acidolyse von Tetraphenylplumban ($k_1/k_2 = 0.254$) ist durch eine starke Reaktionshemmung des Primärschrittes zu erklären. Diese ist auf die durch die hohe Bindungsenergie der Pb–C-Bindung verursachte herausragende Stabilität des Tetraphenylplumbans zurückzuführen. Auch Vergleiche der UV-Spektren der Tetraphenylverbindungen des Bleis und des Zinns¹⁸ scheinen dies zu bestätigen.

EXPERIMENTELLES

Die Geschwindigkeit der Acidolyse von PbR_4 und SnR_4 mit HCl wurde

konduktometrisch in Methanol oder, falls Methanol keine ausreichende Löslichkeit aufwies, in einem Methanol/Benzol-Gemisch gemessen; mit dieser Methode waren auch solche Reaktionen gut zu erfassen, die wie die Umsetzung von $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_4\text{Pb}$ mit HCl für Titrationsverfahren zu schnell verliefen. Die Leitfähigkeit des verwendeten Methanols betrug $2\ \mu\text{S}$, die von $0.063\ \text{N}$ HCl-Lösung in Methanol lag in einer Grössenordnung von $3\ \text{mS}$. Unkontrollierte Reaktionen zwischen acider Komponente und Lösungsmittel mussten offenbar nicht berücksichtigt werden, da die Leitfähigkeit einer ungefähr $0.3\ \text{N}$ HCl-Lösung in Methanol bei 60.0° in 14 Stdn. bei einer maximalen Abweichung von $0.01\ \text{mS}$ (ca. 1% des gewählten Messbereiches von $1\ \text{mS}$) zeitlich praktisch konstant war. Die wiederholte Messung der Acidolyse von Tetrapropylplumban mit HCl bei 50.0° in einem empfindlichen Messbereich ($300\ \mu\text{S}$) ergab nach 300 Min eine maximale Abweichung von $1.1\ \mu\text{S}$, d.h. einen Fehler von ca. 0.3% , der innerhalb der Fehlergrenze des Schreibers lag.

Der Beitrag der Ausgangsprodukte R_4M zur Gesamtleitfähigkeit war unmessbar, derjenige der im Verlauf der Acidolyse sich bildenden gelösten Reaktionsprodukte R_3MCl und R_2MCl_2 war genügend klein, um die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme der Verminderung der HCl-Konzentration zuschreiben zu können. Die Eigenleitfähigkeit der Reaktionsprodukte verursachte bei einem molaren Ausgangsverhältnis $\text{R}_4\text{Pb}/\text{HCl} = 1/1$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) einen maximalen Fehler von 1% ⁷. Bei Ansätzen mit einem molaren Ausgangsverhältnis $\text{HCl}/\text{R}_4\text{Pb} = 2/1$ zeigt sich nach 50% igem Umsatz eine scheinbare Verlangsamung der Reaktion gegenüber der mit dem Analogrechner ermittelten theoretischen Kurve; dies war darauf zurückzuführen, dass (2) bei höherer HCl-Konzentration stärker zum Zuge kommt und mehr R_2PbCl_2 gebildet wird, dessen Leitfähigkeit etwa doppelt so gross ist wie die von R_3PbCl . Die Leitfähigkeiten wurden entsprechend⁷ in einer doppelwandigen Glasmesszelle mit $70\ \text{ml}$ Volumen (Fig. 1) mit einer Philips-Elektrode GM 4221, Faktor 150, gemessen

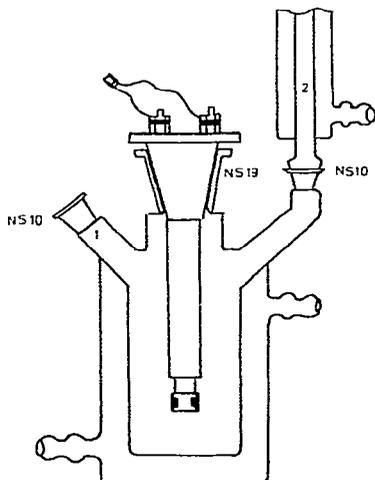


Fig. 1. Messzelle.

und über ein Konduktoskop E 365 (Metrohm) mit einem Potentiographen E 336 (Metrohm) gegen die Zeit kontinuierlich aufgezeichnet. Zur Abstimmung des Messbereiches war die Elektrode über einen $325\ \text{Ohm}$ -Widerstand an das Konduktoskop

angeschlossen. Durch entsprechende Kompensation am Konduktoskop konnten so die Lösungen mit HCl-Konzentrationen von $0.063 \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $0.126 \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$ im $300 \mu\text{S}$ - bzw. 1 mS -Messbereich vermessen werden. Die Einfüllöffnung (1) wurde während des Versuches mit einem Glasstopfen verschlossen, der Wasserkühler (2) trug ein Trockenrohr. Glasmesszelle und Dosierspritze (1 ml Inhalt), die von einem Glasmantel umgeben war, wurden auf $\pm 0.03^\circ$ (Kontrolle mittels Beckmann-Thermometer) thermostatisiert. Das HCl-Lösungsmittelgemisch wurde vorgelegt und mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. R_4M wurde eingespritzt; die Einspritzdauer von ca. 1 sec hatte keinen messbaren Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Die Volumenzunahme der Lösung wurde berücksichtigt. Die HCl-Konzentrationen wurden aus Eichkurven abgelesen, die für die einzelnen Reaktionstemperaturen ($30.0, 40.0, 50.0$ und 60.0°) aufgestellt worden waren.

Mathematische Behandlung der konkurrierenden Konsekutiv-Reaktion zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Nach dem für die Reaktionsgeschwindigkeiten aus (1) und (2) abzuleitenden

Versuchs- und Messdaten

TABELLE 4

ACIDOLYSE VON R_4Pb MIT HCl IN METHANOL BEI 50.0°

R_4M					
$(CH_3)_4Pb^a$		$(n-C_3H_7)_4Pb^b$		$(n-C_4H_9)_4Pb^b$	
t (min)	HA (%)	t (min)	HA (%)	t (min)	HA (%)
0.0	100.0	0.0	100.0	0	100.0
1.5	83.2	13.0	90.0	10	90.0
2.5	76.3	21.0	85.0	18	85.0
4.0	69.2	30.5	80.0	27	80.0
7.0	61.3	43.5	75.0	39	75.0
10.0	56.9	59.0	70.0	55	70.0
15.0	53.4	80.0	65.0	75	65.0
21.0	51.8	104.0	60.0	100	60.0
26.5	50.9	142.0	55.0	138	55.0
38.0	50.5	195.0	50.0	198	50.0
120.0	49.3			337	45.0
250.0	47.5			620	40.0
425.0	45.6				
620.0	44.1				
1272.0	38.6				
1345.0	38.0				
$\bar{k}_1 = 11.26 \times 10^{-1c}$		$\bar{k}_1 = 1.385 \times 10^{-1c}$		$\bar{k}_1 = 1.26 \times 10^{-1c}$	
$\bar{k}_2 = 1.92 \times 10^{-3c}$		$\bar{k}_2 = 11.35 \times 10^{-3c}$		$\bar{k}_2 = 6.83 \times 10^{-3c}$	

^a $[R_4M] = 0.127 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-2}$, $[HCl] = 0.254 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; Messmethode: Titration; Auswertung: Näherungsverfahren für $k_1/k_2 > 50$. ^b $[R_4M] = 0.063 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[HCl] = 0.126 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; Messmethode Konduktometrie; Auswertung: Time-ratio. ^c $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELLE 5

 ACIDOLYSE VON R_4Pb MIT HCl BEI 50.0°
 $[R_4Pb] = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[HCl] = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Lösungsmittel: 20% Methanol + 80% Benzol; Messmethode: Konduktometrie; Auswertung: nach Näherungsverfahren für $k_1/k_2 > 50$.

CH ₃		C ₆ H ₅ ^a		CH ₃ OC ₆ H ₄ ^a	
t (min)	HA (%)	t (sec)	HA (%)	t (sec)	HA (%)
0	100.0	0	100.0	0	100.0
2.1	90.0			3	90.0
3.3	85.0	10	90.0	5	80.0
5.0	80.0	20	80.0	9	70.0
6.7	75.0	40	70.0	17	60.0
9.8	70.0	78	60.0	26	55.0
12.9	65.0	120	55.0	47	50.0
19.0	60.0	180	50.0		

$\bar{k}_1 = 2.84^b$ $\bar{k}_1 = \approx 43.0^b$ $\bar{k}_1 = \sim 197^b$

^aDie Verfolgung dieser schnellen Reaktion war nur möglich, wenn jeweils die Hälfte des Lösungsmittels mit der Säure und mit R_4Pb getrennt temperiert und die Lösung mit R_4Pb zum Zeitpunkt $t=0$ in das Reaktionsgefäß zur Säurelösung gespritzt wurde. ^b $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

TABELLE 6

 ACIDOLYSE VON R_4Sn MIT HCl IN METHANOL

 $[R_4Sn] = 0.063 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[HCl] = 0.126 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Messmethode: Konduktometrie. Auswertung: Time-ratio.

CH ₃ ^a		CH ₃ ^b		i-C ₃ H ₇ ^a			
t (min)	HA (%)	t (min)	HA (%)	t (min)	HA (%)	t (min)	HA (%)
0	100.0	0	100.0	0	100.0	0	100.0
23	95.0	44	95.0	72	95.0	48	95.0
49	90.0	90	90.0	176	90.0	93	90.0
77	85.0	137	85.0	276	85.0	139	85.0
117	80.0	194	80.0	372	80.0	196	80.0
165	75.0	250	75.0	498	75.0	246	75.0
235	70.0	335	70.0	648	70.0	329	70.0
300	65.0	492	65.0	808	65.0	390	65.0
370	60.0	627	60.0	972	60.0	483	60.0
475	55.0	802	55.0	1177	55.0	577	55.0
605	50.0	1092	50.0	1445	50.0	683	50.0
965	40.0					1023	40.0

$\bar{k}_1 = 3.59 \times 10^{-2d}$ $\bar{k}_1 = 2.26 \times 10^{-2d}$ $\bar{k}_1 = 1.04 \times 10^{-2d}$ $\bar{k}_1 = 1.89 \times 10^{-2d}$
 $\bar{k}_2 = 6.25 \times 10^{-3d}$ $\bar{k}_2 = 2.6 \times 10^{-3d}$ $\bar{k}_2 = 6.12 \times 10^{-3d}$ $\bar{k}_2 = 1.73 \times 10^{-3d}$

^a 60.0° ^b 55.0° ^c 63.0° ^d $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

linear gekoppelten Differentialgleichungssystem:

$$-da/dt = k_1 \cdot a \cdot b + k_2 \cdot a \cdot c \quad (4)$$

$$-db/dt = k_1 \cdot a \cdot b \quad (5)$$

$$-dc/dt = -k_1 \cdot a \cdot b + k_2 \cdot a \cdot c \quad (6)$$

(Konzentrationen der Reaktionspartner: $[HA]=a$, $[R_4M]=b$, $[R_3MA]=c$, $[R_2MA_2]=d$, $[RH]=e$; a_0 bzw. b_0 =Anfangskonzentrationen) wurden k_1 und k_2 für den Fall $a_0=2b_0$ nach der "Time-ratio"-Methode¹⁹ errechnet²⁰ und zwar für Reaktionen mit $k_1/k_2 < 50$ unter Zuhilfenahme der Tabellen von Burkhardt²¹. Bei Reaktionen mit $k_1/k_2 > 50$ wurde k_1 unter Vernachlässigung der Sekundärreaktion nach einem Näherungsverfahren¹⁹ ermittelt; k_2 liess sich näherungsweise nach dem einfachen Zeitgesetz zweiter Ordnung bestimmen.

Die Lösung des Gleichungssystems für Reaktionen mit dem Ausgangsverhältnis $a_0=b_0$ erfolgte in einigen Fällen mit dem Analogrechner. Dabei wurde entweder das Gleichungssystem (4), (5), (6) direkt in die Rechenschaltung umgesetzt²⁰ oder nach Boguth, Reppes und Sernetz²² verfahren. Fig. 2 zeigt ein Beispiel für die gute Übereinstimmung zwischen der Reaktions- und der Rechnerkurve.

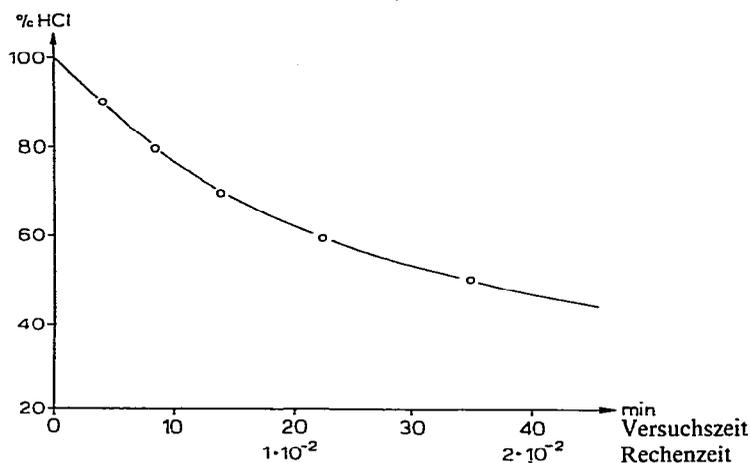


Fig. 2. Acidolyse von $(n-C_4H_9)_4Pb$ mit HCl in Methanol. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Analogrechner. (Ausgangskonzentrationen: je $0.063 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Temp.: 60.0° ; \circ = Messpunkte; — = Rechenkurve; $K = k_2/k_1 = 0.02 \pm 0.1$).

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemie für wertvolle Unterstützung und Herrn Professor Dr. U. Franck, der den Analogrechner zur Verfügung stellte, für seine Hilfe.

LITERATUR

- 1 C. K. INGOLD, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1191.
- 2 O. A. REUTOV, *Rec. Chem. Progr.*, 2 (1961) 1.
- 3 C. KÖBRICH, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 382.
- 4 M. GIELEN UND J. NASIELSKI, *Ind. Chim. Belge*, (1961) 1393.
- 5 R. E. DESSY, G. F. REYNOLDS UND J. Y. KIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2683.

- 6 A. DELHAYE, J. NASIELSKI UND M. PLANCHON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 69 (1960) 134; M. GIELEN UND J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71 (1962) 32, 601; M. GIELEN, J. NASIELSKI UND R. YERNAUX, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 72 (1963) 594; C. DEBLANDRE, M. GIELEN UND J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 73 (1964) 214; M. GIELEN, J. NASIELSKI, J. E. DU BOIS UND P. FRESNET, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 73 (1964) 293; M. GIELEN UND J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 173; 7 (1967) 273.
- 7 (a) H. HORN UND F. HUBER, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 771; (b) H. HORN, Dissertation Aachen 1966.
- 8 A. HENDERSON, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 377.
- 9 G. C. ROBINSON, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 843.
- 10 V. BADE, Diplomarbeit, Aachen, 1967.
- 11 R. E. DESSY UND J. Y. KIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 686; 83 (1961) 1167.
- 12 O. A. REUTOV, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 8 (1967) 61.
- 13 F. B. DEANS UND C. EABORN, *J. Chem. Soc.*, (1959) 8299; C. EABORN UND K. C. PANDE, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1566; (1961) 297, 5082; C. EABORN UND J. A. PERRY, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4921; C. EABORN UND J. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1961) 542.
- 14 R. A. BENKESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2279, 2283, 5289, 5294.
- 15 F. HUBER UND H. J. HAUPT, unveröffentlicht.
- 16 F. HUBER UND V. BADE, unveröffentlicht.
- 17 H. A. SKINNER, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 49.
- 18 G. MILAZZO, *Gazz. Chim. Ital.*, 71 (1941) 73; S. R. LA PAGLIA, *J. Mol. Spectrosc.*, 7 (1961) 427.
- 19 W. C. SCHWEMMER UND A. A. FROST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4541.
- 20 V. BADE, Dissertation, Aachen, 1969.
- 21 C. A. BURKHARDT, *Ind. Eng. Chem.*, 52 (1960) 678.
- 22 W. BOGUTH, R. REPGES UND M. SERNETZ, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69 (1965) 402.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 387-397