

Journal of Organometallic Chemistry, 135 (1977) 301–306
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KINETIK UND MECHANISMUS DER REAKTION VON MONOMETHYLTHALLIUMDIACETAT MIT PYRIDIN

U. POHL und F. HUBER *

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität, Dortmund, D4600 Dortmund 50,
 Postfach 500500 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18 März 1977)

Summary

The kinetics of the decomposition of $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, and in the presence of equimolar amounts of $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ in CD_3OD , have been studied by ^1H NMR-spectroscopy. Products in pyridine are TlOAc and *N*-methylpyridinium acetate, as well as MeOAc and decomposition products of *N*-methylpyridinium acetate; the reaction order changes during decomposition. In methanol $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ and pyridine give >90 mole-% *N*-methylpyridinium acetate and <10 mole-% MeOAc ; the reaction follows in good approximation a second order law. On the basis of data calculated from the derived rate equation and experimental data, a bimolecular mechanism, and, as rate determining step, an $\text{S}_{\text{N}}2$ -attack of pyridine and OAc^- at the Tl-bonded CH_3 -group of MeTlOAc^+ is formulated. Because of the less nucleophilic character of OAc^- in comparison with pyridine, MeOAc is formed only in minor amounts.

Zusammenfassung

Die Kinetik des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ bzw. in Gegenwart äquimolarer Mengen $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ in CD_3OD wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. In Pyridin entstehen TlOAc , *N*-Methylpyridiniumacetat und daneben MeOAc sowie Zerfallsprodukte von *N*-Methylpyridiniumacetat; die Reaktionsordnung verändert sich während des Zerfalls. In Methanol reagieren $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ und Pyridin zu >90 Mol-% *N*-Methylpyridiniumacetat und <10 Mol-% MeOAc ; die Reaktion folgt mit guter Näherung einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Auf Grund der aus der abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung berechneten und gemessenen Daten wird ein bimolekularer Mechanismus und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ein $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff von Pyridin und von OAc^- an der Tl-gebundenen CH_3 -Gruppe von MeTlOAc^+ formuliert. Wegen des schwächer nukleophilen Charakters des mit Pyridin konkurrierenden OAc^- tritt MeOAc nur in untergeordnetem Masse auf.

Einleitung

Monoalkylthalliumverbindungen RTlX_2 weisen eine meist starke Zersetzungsneigung auf. Wir haben kürzlich gezeigt [1], dass der Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}$) in D_2O und einer Reihe anderer Lösungsmittel einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt, und formulierten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff von OAc^- bzw., nach Zusatz von MX , den eines konkurrierenden Anions X^- an der Tl-gebundenen CH_3 -Gruppe von MeTlOAc^+ . In Pyridin schien hingegen der Zerfall des $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ anders zu verlaufen, und auch im Vergleich zum Zerfall von $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{TlBr}_2$ in Pyridin, für den Johnson [2] einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus vorgeschlagen hatte, beobachteten wir erhebliche Unterschiede. Wir haben nun die Kinetik des $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Zerfalls in Gegenwart von Pyridin gemessen und berichten nachfolgend über die Ergebnisse.

Ergebnisse

Beim Zerfall des $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Pyridin, für den Konzentrations-Zeit-Kurven in Fig. 1 wiedergegeben sind, bildet sich TlOAc und neben MeOAc (Essigsäuremethylester) überwiegend *N*-Methylpyridiniumacetat. Dabei ist anfangs der Anteil an MeOAc geringer als im weiteren Zersetzungsverlauf: bei 59.7°C waren in den ersten 3 h > 90 Mol-% *N*-Methylpyridiniumionen und < 10 Mol-% MeOAc entstanden, während die Produktverteilung nach 20 h ca. 80 Mol-% *N*-Methylpyridiniumionen und ca. 20 Mol-% MeOAc betrug. Der MeOAc -Anteil stieg auch dann noch weiter an, als $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ nicht mehr in messbaren Mengen vorhanden war. Neben MeOAc und *N*-Methylpyridiniumacetat bildeten sich unter Dunkel-färbung der Lösung während der Reaktion geringe Mengen anderer, aus einem sekundären Zerfall von *N*-Methylpyridiniumacetat stammender Produkte; auch beim Versuch der Darstellung dieser Verbindung aus *N*-Methylpyridiniumbromid und AgOAc entstanden beim Einengen im Vakuum dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte. Analoges Verhalten zeigten *N*-Methylpyridiniumhydroxidlösungen [3]. Die Auswertung der kinetischen Messdaten ergab keine über den Zerfallszeitraum konstante Reaktionsordnung.

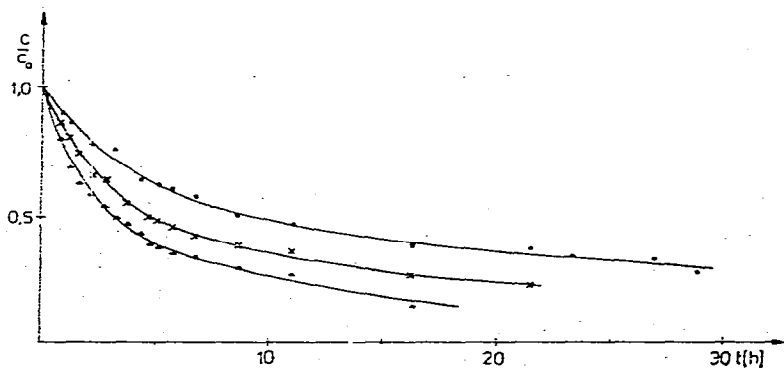


Fig. 1. Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; Messungen bei 50.2°C (\circ), 55.3°C (\times) und 59.7°C (\blacktriangle), $c_{\text{A}0} = 0.25 \text{ mol l}^{-1}$.

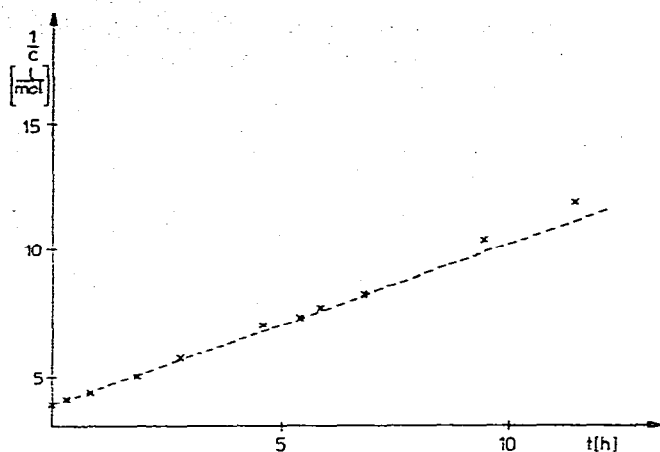


Fig. 2. Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart äquimolarer Mengen $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ in CD_3OD ; Messung bei 44.9°C ; $c_{\text{A}0} = c_{\text{B}0} = 0.253 \text{ mol l}^{-1}$.

Die Konzentrationsabnahme von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart einer äquimolaren Menge Pyridin- d_5 in CD_3OD folgt bei Auftragung von $1/c_A$ ($A = \text{MeTl}(\text{OAc})_2$) gegen die Zeit, wie aus Fig. 2 hervorgeht, zunächst einer Geraden; mit zunehmender Messdauer zeigen sich jedoch Abweichungen. Als Reaktionsprodukte entstanden >90 Mol-% *N*-Methylpyridiniumionen und <10 Mol-% MeOAc sowie durch Umesterung gebildetes CH_3OD .

Diskussion

Die Bildung von MeOAc und *N*-Methylpyridiniumionen (Anion OAc^-) beim Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Pyridin und in Gegenwart äquimolarer Mengen Pyridin in Methanol lässt sich auf den parallelen Ablauf der beiden in Gl. 1 und 2 formulierten Reaktionen zurückführen.



Gl. 1 gibt den Zersetzungsverlauf wieder, der in D_2O und einigen anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde [1], während Gl. 2 einer Methylierungsreaktion entspricht, die auch beim Zerfall des bei der Redistribution von Me_2PbX_2 ($X = \text{Cl}$) in Pyridin auftretenden, mit MeTlX_2 isoelektronischen MePbX_3 abläuft [4]. Da die MeOAc -Konzentration bei der Zersetzung des $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Pyridin laufend anstieg, und zwar auch dann noch, als keine messbaren Mengen an $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ mehr vorhanden waren, nehmen wir an, dass MeOAc überwiegend durch Zersetzung von primär gebildetem *N*-Methylpyridiniumacetat entsteht. Die Nichtkonstanz der Reaktionsordnung dürfte eine Folge des Parallelzerfalls gemäss Gl. 1 sowie von Veränderungen der Lösungsmiteileigenschaften durch die primären und sekundären Zerfallsprodukte sein.

In Methanol laufen die Parallelreaktionen 1 und 2 ohne merkliche Störungen

durch sekundäre Zerfallsreaktionen ab, so dass nur diese zur Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung 3 für die Gesamtzerfallsreaktion von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart von Pyridin in CD_3OD zu berücksichtigen waren:

$$\frac{d(x_1 + x_2)}{dt} = k_1[c_{A0} - (x_1 + x_2)] + k_2[c_{A0} - (x_1 + x_2)](c_{B0} - x_2) \quad (3)$$

(c_0 = Anfangskonzentrationen; $B = \text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; x_1 bzw. x_2 = Umsatzvariable des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ bzw. der Reaktion von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ mit $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

Die Reaktion 1 ist am Gesamtumsatz — wie die geringe Menge von gebildetem MeOAc zeigt — wesentlich weniger beteiligt als Reaktion 2, sodass sich Gl. 3 durch die Näherung $x_1 + x_2 \approx x_2 = x$ vereinfachen lässt:

$$dx/dt = k_1(c_{A0} - x) + k_2(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \quad (4)$$

Nach Integration von Gl. 4 [5] erhält man:

$$k_2 t = \frac{1}{(k_1/k_2 + c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{A0}(k_1/k_2 + c_{A0} - x)}{(k_1/k_2 + c_{B0})(c_{A0} - x)} \quad (5)$$

Für äquimolare Ausgangskonzentrationen ($c_{A0} = c_{B0}$) vereinfacht sich Gl. 5 zu G. 6 aus der sich als Ausdruck für k_2 die Gl. 7 als Funktion von c_{A0} , x , t und k_1 entwickeln lässt;

$$k_1 t = \ln \frac{c_{A0}(k_1/k_2 + c_{A0} - x)}{(k_1/k_2 + c_{A0})(c_{A0} - x)} \quad (6)$$

$$k_2 = k_1 \frac{1 - \frac{c_{A0} - x}{c_{A0}} \exp(k_1 t)}{(c_{A0} - x) - [1 + \exp(k_1 t)]} \quad (7)$$

k_1 ist aus unabhängigen Messungen des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in MeOH zugänglich [1], sodass k_2 mit Hilfe von Gl. 7 berechnet werden kann (vgl. Tab. 1). Nun lassen sich aus Gl. 4 durch numerische Integration die $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit berechnen; dabei bewirkt die Verwendung eines Geschwindigkeitsansatzes 1. Ordnung als Näherung für den nur in geringem Mass ablaufenden Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in MeOAc und TIOAc [1] keinen merklichen Fehler.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht, zeigen die berechneten Werte eine sehr gute Über-

TABELLE 1

MITTELWERTE DER BERECHNETEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_2 UND DER AKTIVIERUNGSENERGIE DES ZERFALLS VON $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ IN GEGENWART ÄQUIMOLARER MENGEN $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ IN CD_3OD ($c_{A0} = c_{B0} = 0.253 \text{ mol l}^{-1}$), SOWIE WERTE FÜR DIE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE k_1 DES ZERFALLS VON $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ IN CD_3OD (extrapoliert aus Messungen in [1])

$T(^{\circ}\text{C})$	$k_1(\text{h}^{-1})$	$k_2(\text{l mol}^{-1} \text{h}^{-1})$
34.7	0.0072	0.258
39.5	0.0132	0.340
44.9	0.0270	0.480

Aktivierungsenergie $E_a = 11.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

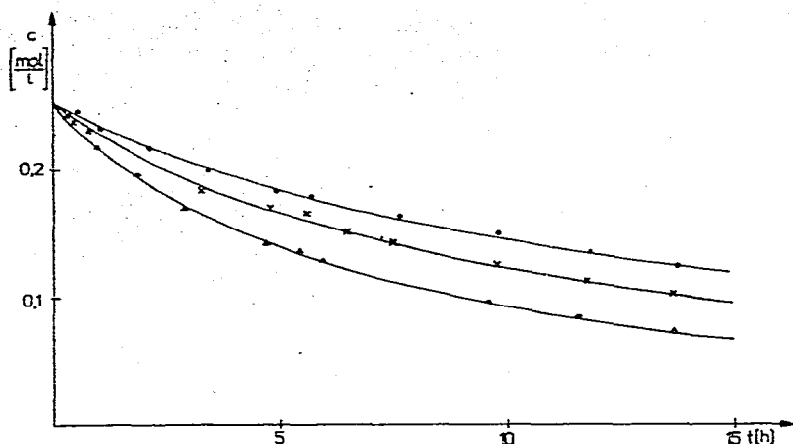
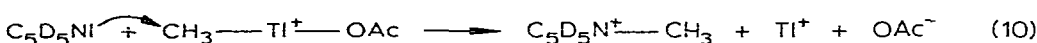


Fig. 3. Vergleich von gemessenen und nach Gl. 4 berechneten Konzentrations-Zeit-Abhängigkeiten des Zerfalls von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart äquimolarer Mengen $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ in CD_3OD ; $c_{\text{A}0} = c_{\text{B}0} = 0.253 \text{ mol l}^{-1}$; Messungen bei $T 34.7^\circ\text{C}$ (○), $T 39.5^\circ\text{C}$ (×), $T 44.9^\circ\text{C}$ (▲); berechneter Kurvenverlauf: —; (Werte für k_1 und k_2 vgl. Tabelle 1).

einstimmung mit dem Experiment. Gleichzeitig ist damit erwiesen, dass die Reaktion von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ mit Pyridin einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgt. Die Abweichungen der experimentellen Daten von einer einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung entsprechenden Kurve (vgl. Fig. 2) machen sich wegen des geringen Beitrags der Reaktion 1 zur Gesamtgeschwindigkeit, die sich aus den Teilgeschwindigkeiten der Parallelreaktionen 1 und 2 zusammensetzt, erst nach längerer Reaktionszeit bemerkbar. Wie beim Zerfall von $\text{MeTl}(\text{OAc})_2$ in D_2O und in anderen Lösungsmitteln [1], ist ein Mechanismus anzunehmen, bei dem ein nukleophiler Angriff an dem — entsprechend der näheren Diskussion in [1] — nach Gl. 8 entstehenden MeTlOAc^+ erfolgt, und zwar entweder durch OAc^- nach Gl. 9



oder durch Pyridin nach Gl. 10.



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff des Nukleophils am C-Atom der Tl-gebundenen CH_3 -Gruppe. Da Pyridin das stärkere Nukleophil ist, erfolgt bevorzugt N-Methylierung nach Gl. 2 bzw. 10, und die konkurrierende Esterbildung nach Gl. 1 bzw. 9 wird im Vergleich zum Zerfall in D_2O und anderen Lösungsmitteln [1] stark zurückgedrängt.

Diese Ergebnisse stützen auch die Annahme Johnsons [2], dass Neopentylthalliumdihalogenid RTlX_2 in Pyridin nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus zerfällt. Er fand nach fünftägiger Reaktion bei 65°C , nach der weitgehende Zersetzung eingetreten war, kein $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{R}$, sondern nur RX neben TlX ; die Frage, ob sich dabei primär ebenfalls $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{R}$ gebildet hatte, das nach der langen Reaktionszeit und bei der relativ hohen Temperatur mit X^- sekundär RX ergab, oder ob

X^- schon bei der primären Zerfallsreaktion erfolgreicher mit Pyridin zu konkurrieren vermochte als OAc^- , lässt sich ohne gesonderte Messungen nicht entscheiden.

Experimentelles

$MeTl(OAc)_2$ wurde gemäss [6] dargestellt und durch Umkristallisation aus $CHCl_3$ und Waschen mit Benzol gereinigt. Es fand handelsübliches C_5D_5N und CD_3OD der Fa. E. Merck AG mit einem Deuterierungsgrad von 99.9% Verwendung.

Der Zerfall des $MeTl(OAc)_2$ wurde 1H -NMR-spektroskopisch durch die zeitliche Verfolgung der Konzentrationsänderung von $MeTl(OAc)_2$ und der Folgeprodukte quantitativ erfasst. Bezüglich weiterer Details vgl. [1]. Die NMR-Signale der Me-Protonen des $MeTl(OAc)_2$ (δ 1.6–1.7 ppm) und des $C_5D_5N^+-CH_3$ (δ 4.4 ppm, relativ zu TMS; identisch mit Signal der Vergleichssubstanz [$C_5H_5N-CH_3$] $^+Br^-$) lagen deutlich getrennt von allen übrigen 1H -Signalen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 U. Pohl und F. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) 141.
- 2 M.D. Johnson, *Chem. Commun.*, (1970) 1037.
- 3 A. Hantzsch und M. Kalb, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 32 (1899) 3109.
- 4 J. Gmehling und F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 393 (1972) 131.
- 5 A.A. Frost und R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 6 H. Kurosawa und R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 93.