

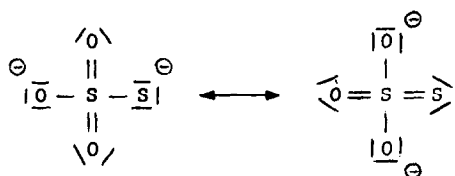
DIREKTE ANLAGERUNG VON THIOSULFAT AN
 POLARISIERTE DOPPELBINDUNGEN

R. Kerber und J. Starnick

Aus dem ao. Lehrstuhl für Technische Chemie der
 Technischen Universität Berlin

(Received 22 April 1966)

Auf Grund der Struktur des Thiosulfatanions

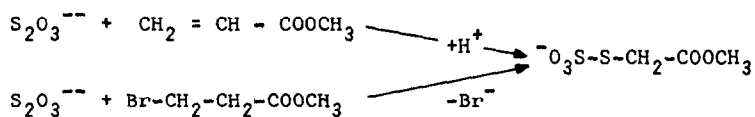


ist anzunehmen, daß es neben den erstmalig von Bunte (1) beschriebenen Substitutionsreaktionen auch bei Additionsreaktionen als nucleophiles Agens dienen kann.

Solche Anlagerungsreaktionen, die zu S-Thioschwefelsäureestern führen, wurden von uns für eine Reihe von Vinylverbindungen als Reaktionspartner gefunden. Als solche eignen sich insbesondere Verbindungen, in denen der Doppelbindung eine Molekülgruppe mit starker Elektronenacceptorwirkung benachbart ist, wie z. B. Acrylester, Acrylsäure, Acrylamid,

Vinylketone, Acrylnitril, Maleinsäure, aber auch Derivate der Vinylsulfonsäure und des 2- bzw. 4-Vinylpyridins.

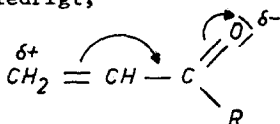
Es konnte gezeigt werden, daß die direkte Anlagerungsreaktion von Thiosulfat an Acrylsäuremethylester zu demselben S-Thioschwefelsäureester führt, wie die Substitution des Broms durch Thiosulfat in β -Brompropionsäuremethylester.



Die Analysenergebnisse stimmen überein. Die Infrarotspektren der auf beide Arten dargestellten Verbindungen sind identisch und zeigen charakteristische S=O-Schwingungen

$$(\nu_{\text{ass}} \text{SO} = 1210 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{sym}} \text{SO} = 1030 \text{ cm}^{-1}, \delta \text{SO} = 640 \text{ cm}^{-1}).$$

Die Addition des Thiosulfats erfolgt an dem zur Carbonylgruppe β -ständigen Kohlenstoffatom. Die Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom ist durch die Konjugation der π -Elektronen der Doppelbindung mit denen der Carbonylgruppe besonders stark erniedrigt,



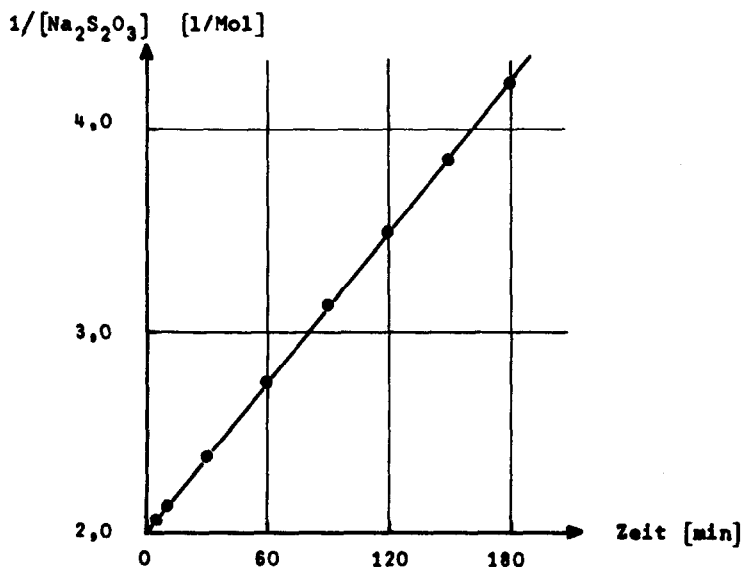
so daß die freien Elektronenpaare des Schwefelatoms im Thiosulfatanion hier bevorzugt angreifen können.

Um zu bestätigen, daß tatsächlich der Primärangriff am olefinischen Kohlenstoffatom nucleophil durch das Thiosulfat erfolgt, wurden kinetische Messungen durchgeführt, bei denen die Abnahme der Thiosulfatkonzentration durch Jodtitration

verfolgt wurde. Wir fanden, daß die Anlagerung als Reaktion zweiter Ordnung nach einem Zeitgesetz

$$r = k \cdot [S_2O_3^{--}] \cdot [\text{olefinische Komponente}]$$

verläuft.



$$[\text{Acrylnitril}]_0 = 0,5 \text{ Mol/l} \quad [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,5 \text{ Mol/l}$$

Lösungsmittel: Methanol/Wasser pH = 7,0 T = 50,0°C

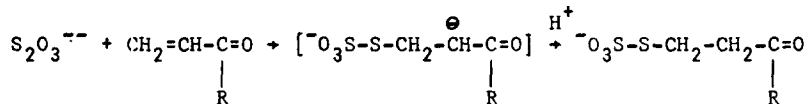
Würde die Additionsreaktion durch einen geschwindigkeitsbestimmenden Angriff eines Protons eingeleitet, wie bei vielen Hydratisierungen von Olefinen, so müßte eine direkte Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und H^+ - Ionenkonzentration bestehen (2).

Wir fanden jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in gewissen Grenzen praktisch unabhängig von der H^+ - Ionenkonzentration ist.

TABELLE 1

pH-Wert	$k \cdot 10^3$ [l/Mol.min]	
9,2	9,3	
7,0	9,2	[Acrylnitril] ₀ = 1,14 Mol/l
5,0	9,8	[Thiosulfat] ₀ = 0,05 Mol/l
4,0	9,7	T = 50,0°C
3,0	11,2	Lösungsmittel: Wasser

Somit ist ein Reaktionsmechanismus derart zu formulieren, daß der geschwindigkeitsbestimmende Primärschritt eine nucleophile Anlagerung des Thiosulfations an das olefinische Kohlenstoffatom darstellt und intermediär zu einem Carbanion führt, das sich mit den im Lösungsmittel vorhandenen Protonen in einem schnellen Sekundärschritt zum S-Thioschwefelsäureester stabilisiert.



Da während der Reaktion die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung abnimmt, ist es zweckmäßig, entweder in stark gepufferten Systemen zu arbeiten oder während der Reaktion eine Säure zuzudosieren. Zu stark saures wäßriges Milieu ist jedoch dann zu vermeiden, wenn die Geschwindigkeit der Anlagerung in einem ungünstigen Verhältnis zur Zerfallsgeschwindigkeit des Thiosulfates steht. Auch die S-Thioschwefelsäureester kön-

nen in stark sauren Lösungen gespalten werden. Da andererseits in alkalischen Lösungen Nebenreaktionen wie z.B. Verseifungen auftreten können, führt man die Reaktion bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 4 und 9 durch.

Bei der Anlagerung des Thiosulfates an Acrylsäure muß man in einem pH-Bereich arbeiten, in dem genügende Mengen undissoziierter Acrylsäure vorliegen. Das Acrylatanion nimmt nämlich an der Reaktion nicht teil. Um dabei einen Zerfall größerer Mengen Thiosulfat zu vermeiden, ist es günstig, eine Thiosulfatlösung in eine möglichst konzentrierte warme Acrylsäurelösung einzutropfen.

Reaktionstemperatur und -dauer richten sich nach der Reaktivität der jeweiligen olefinischen Komponente, die im wesentlichen durch die Stärke der Polarisierung der Doppelbindung bestimmt wird. Die entsprechenden Daten sind für verschiedene Vinylverbindungen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das Kation des Thiosulfates hat keinen Einfluß auf die Reaktion. Die Anlagerung von Magnesiumthiosulfat verläuft mit der gleichen Geschwindigkeit wie die des Natriumsalzes.

Das Reaktionsgemisch wurde von uns nach zwei Arten aufgearbeitet. Entweder werden die Salze der S-Thioschwefelsäureester nach dem Einengen der Lösung mit einem Lösungsmittel ausgefällt, das mit Wasser mischbar ist, in dem aber die Thioschwefelsäureester schwer löslich sind. Hierfür sind Aceton, Äthanol und Propanol geeignet (Methode A). Man kann aber auch die Reaktionslösung unter vermindertem Druck zur Trockene eindampfen und den Rückstand mit heißem Methanol extrahieren. Der Extrakt

T A B E L L E 2 : Reaktionsbedingungen für die Anlagerung von Thiosulfat
an olefinische Komponenten

Vinyl- verbindung	Lösungsmittel	Rkt.- Temp. °C	Rkt.- Zeit h	pH-Bereich	zudosierte Säure	Aufarb.	Ausbeute %
Acrylsäure- methylester	Methanol/Wasser	68	1	6,0 - 6,5	H ₃ PO ₄ /KH ₂ PO ₄	B	68
Acrylamid	Wasser	80	6	6,5 - 7,0	KH ₂ PO ₄	B	52
Acrylsäure	Wasser	80	3/4	3,0 - 4,0	Acrylsäure	A	90
Acrylnitril	Methanol/Wasser	60	2	5,0 - 6,0	H ₃ PO ₄	B	55
Methylvinyl- keton	Methanol/Wasser	50	1/2	5,0 - 6,0	H ₃ PO ₄	B	58
2-Vinyl- pyridin	Methanol/Wasser	68	12	5,5 - 6,5	H ₃ PO ₄	B	40
4-Vinyl- pyridin	Methanol/Wasser	68	12	5,5 - 6,5	H ₃ PO ₄	B	45
Vinylsulfon- säure	Methanol/Wasser	60	6	4,0 - 7,0	H ₂ SO ₄	B	60

wird so weit eingengt, daß das Salz des Thioschwefelsäureesters auskristallisiert (Methode B).

In den Fällen, in denen der Thioschwefelsäureester nur als Zwischenprodukt benötigt wird, ist es zweckmäßig, auf die Isolierung zu verzichten und die wäßrige bzw. gemischtwäßrige Lösung direkt weiter zu verarbeiten.

In den Laboratorien der BASF, Ludwigshafen, wurden unabhängig von uns ähnliche Untersuchungen angestellt.

1. H. Bunte, Chem.Ber. 7, 446 (1874)
2. R.W. Taft jr., J.Amer.Chem.Soc. 74, 5372 (1952)