

ULRICH SCHMIDT und HARRY KUBITZEK

Vergleichende kinetische Untersuchungen zur Aktivierung der Methylengruppe durch sauerstoff- und schwefelhaltige Gruppen

Die Kinetik der Michael-Addition

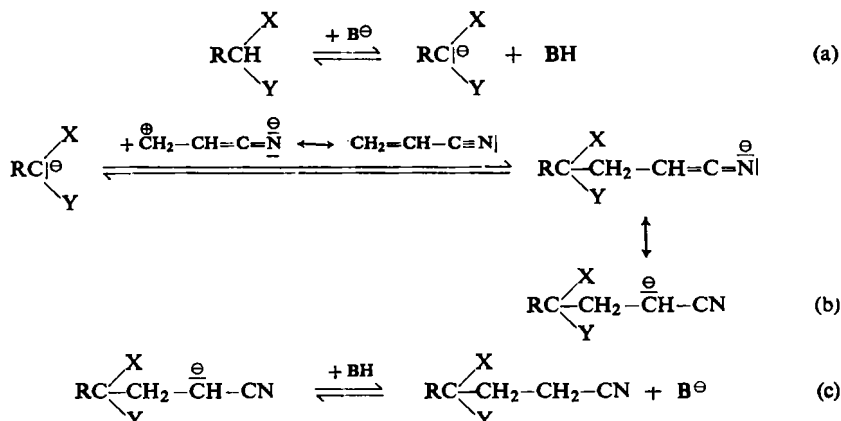
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 1. August 1959)

Die Michael-Addition aktiver Methylenverbindungen an Acrylnitril in nicht-wäßrigem Medium verläuft mit katalyt. Mengen starker Base als pseudomonomolekulare Reaktion. Für die Cyanäthylierung aller untersuchten aktiven Methylenverbindungen I–VI wurde die gleiche Aktivierungsenergie von 10 ± 0.7 kcal/Mol gefunden.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß von Ester- und Thiolestergruppen auf benachbarte Methylengruppen haben wir die Cyanäthylierung*) von Malonester und Thiomalonester gemessen. Unter der Katalyse einer starken Base liegt bei dieser Reaktion das Gleichgewicht der Protonablösung weitgehend auf Seiten des Carbanions, dessen Bildung hier – ähnlich einer Neutralisationsreaktion – sehr rasch erfolgt und deshalb in die Geschwindigkeitsmessung der Gesamtreaktion nicht eingehen sollte. Gemessen wird hierbei folglich die Umsetzung zwischen vorgebildetem Carbanion und elektrophilem Partner (Acrylnitril).

Für die Cyanäthylierung als Variante der Michael-Addition nimmt man heute folgenden Chemismus an¹⁾:



Nur wenige kinetische Untersuchungen haben sich bis heute mit der Michael-Addition befaßt. M. J. KAMLET und D. J. GLOVER analysierten die Anlagerung von

*) Zusammenfassungen über diese Reaktion: O. BAYER, Angew. Chem. 61, 229 [1949]; H. A. BRUSON, Org. Reactions, Bd. 5, S. 79, John Wiley & Sons Inc. 1949.

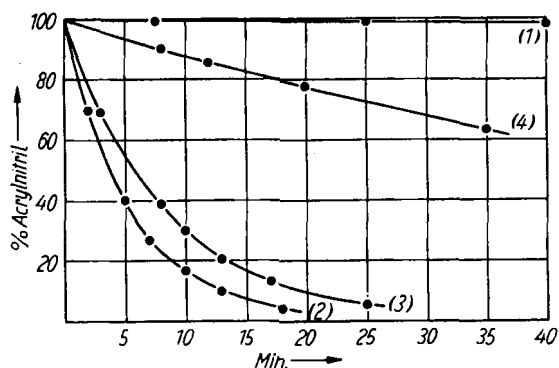
¹⁾ H. HENECKA, Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, S. 241, Springer Verlag, 1950.

Barbitursäure an β -Nitrostyrol in nahezu neutralem Milieu in Abhängigkeit vom p_H und von der DK des Lösungsmittels²⁾.

Japanische Autoren³⁾ haben die Geschwindigkeit der Cyanäthylierung von Malonester, Acetessigester und Acetylaceton in wäßrigem Alkali gemessen und eine Geschwindigkeitsabnahme in der obigen Reihenfolge gefunden, die mit unseren Ergebnissen für II und V übereinstimmt. Für die Ermittlung der Aktivierungsparameter sind diese Messungen jedoch ungeeignet, da sich hierbei Mono- und Dicyanäthylierung überlagern und außerdem die Verseifung der Ester in dem wäßrigen Alkali eine laufende Abnahme des Katalysators verursacht.

Um sekundäre Reaktionen der monocyanäthylierten Produkte mit Acrylnitril auszuschließen, setzten wir Butyl-malonester (II), Butyl-monothiolmalonester (IV) und Butyl-dithiolmalonester (VI) ein (s. Tab. 1). In unsere Untersuchung schlossen wir außerdem Butyl-malonsäuredinitril (I), Butyl-cyanessigester (III) und α -Butyl-acetessigester (V) ein. Der Verlauf der Michael-Addition ist mit Acrylnitril als Akzeptor (Cyanäthylierung) genau und einfach zu verfolgen über die jeweilige Acrylnitrilkonzentration, die sich nach Anlagern von Mercaptan durch Rücktitrieren des überschüssigen Thiols mit Jod messen läßt (n-Dodecylmercaptanverfahren⁴⁾).

Wir ließen die Cyanäthylierung in Dioxan/tert.-Butanol (1 : 10) ablaufen in Gegenwart katalytischer Mengen K-tert.-Butylat unter peinlichstem Ausschluß von Wasser, um Verseifung der Ester und damit Abnahme der Katalysatorkonzentration streng auszuschließen. *Zugabe überschüssigen Mercaptans bricht die Michael-Addition sofort ab.* Die Basizität des K-Mercaptids genügt nicht mehr, um die Cyanäthylierung der Methylenkomponente zu katalysieren. *Ganz entsprechend addiert sich in Gegenwart der Methylenkomponente und katalyt. Mengen Base auch kein tert.-Butanol an Acrylnitril*, ein Befund, der für Messungen bei längeren Reaktionszeiten und größeren



Abbild. 1. Abnahme der Acrylnitrilkonzentration in $3 \cdot 10^{-4} m$ K-tert.-Butylat in Dioxan/tert.-Butanol (1 : 10) bei 20°: (1) in einer Testlösung (ohne Methylenverbindung), (2) in Gegenwart von Butyl-malodinitril (I), (3) in Gegenwart von Butyl-malonester (II), (4) in Gegenwart von Butyl-cyanessigester (III). $C_{\text{Acrylnitril}} = C_{\text{Ester}} = 0.1 \text{ Mol/l}$

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 4556 [1956].

³⁾ a) R. ODA und T. SHONO, J. chem. Soc. [Japan] **78**, 1683 [1957]; b) Y. OGATA und M. OKANO, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5426 [1956].

⁴⁾ D. W. BEESING, W. P. TYLOR, D. M. KURTZ und S. A. HARRISON, Analytic. Chem. **21**, 1073 [1949].

Alkalikonzentrationen wichtig war. Die Abbild. 1 und 2 zeigen die Geschwindigkeiten der Reaktion des Acrylnitrils mit Alkohol im Vergleich zur Addition der Methylenkomponente. Bei niedriger Alkali-Konzentration verläuft diese Alkohol-Anlagerung sehr langsam. In stark basischer Lösung addiert sich dagegen Alkohol

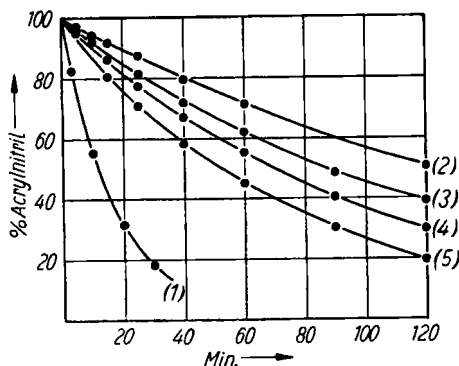


Abbildung 2. Abnahme der Acrylnitrilkonzentration in $2 \cdot 10^{-2} m$ K-tert.-Butylat: (1) in einer Testlösung bei 20° (ohne Methylenverbindung), (2) in Gegenwart von Butyl-dithiolmalonsäurediäthylester (VI) bei 15° , (3) bei 20° , (4) bei 25° , (5) bei 30° $C_{\text{Acrylnitril}} = C_{\text{Ester}} = 0.1 \text{ Mol/l}$

schneller als die Methylenkomponente. Diese Geschwindigkeitsabhängigkeit von der Basizität gilt jedoch nicht für Lösungen, die Alkohol und Methylenkomponente enthalten, denn die Cyanäthylierung z. B. des Dithiolmalonesters in tert.-Butanol/Dioxan (10:1) läßt sich selbst bei noch größeren Alkalikonzentrationen ohne Acrylnitril-Überschuß präparativ in Ausbeuten von ca. 70% d. Th. durchführen. Die Meßreihen ließen sich innerhalb von 1–2% Fehlerbreite reproduzieren.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Cyanäthylierung des Butyl-malonesters (II) variierten wir die Konzentrationen beider Komponenten bei konstanter Alkalikonzentration. Die prozentuale Abnahme des Acrylnitrils erfolgte in allen Fällen gleich schnell (bei Unterschluß von II natürlich bis zum totalen Verbrauch des Esters).

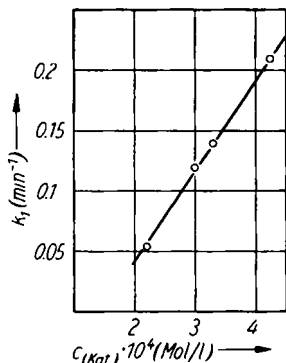


Abbildung 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Butyl-malonesters (II) von der Katalysatorkonzentration

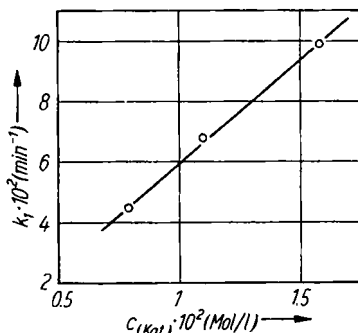


Abbildung 4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des α -Butyl-acetessigesters (V) von der Katalysatorkonzentration

Die Geschwindigkeit der Cyanäthylierung ist demnach nur abhängig von der Konzentration des Acrylnitrils, unabhängig dagegen von der Esterkonzentration. Die Reaktion verläuft also in Gegenwart der starken Base K-tert.-Butylat streng pseudomonomolekular.

Die Cyanäthylierung der Methylenverbindungen I–VI läßt sich nach unseren Befunden bei Raumtemperatur nur unter Katalyse starker Basen durchführen. Tertiäre Amine (Pyridin, Triäthylamin) sind unwirksam. Bei Gegenwart quartärer Ammoniumhydroxyde läßt sich nicht völlig wasserfrei arbeiten. Wir katalysierten deshalb mit K-tert.-Butylat.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich somit der Ausdruck:

$$RG = k_1 \cdot [\text{Acrylnitril}] \quad \text{mit } k_1 = k_2 \cdot [\text{Kat}]_{\text{eff}}, \text{ wobei } [\text{Kat}]_{\text{eff}} < [\text{Kat}]_{\text{stöch}} \text{ ist.}$$

Ob die verschwundene Katalysatormenge ($[\text{Kat}]_{\text{stöch}} - [\text{Kat}]_{\text{eff}}$) durch Konkurrenzreaktionen verbraucht wird (z. B. Säurespaltung des Butylacetessigesters) oder ob die Cyanäthylierung eine je nach eingesetzter Methylenverbindung verschieden große Katalysator-Mindestkonzentration erfordert, unterhalb der sie nicht abläuft, kann nicht entschieden werden, zumal nur für II und V die $[\text{Kat}]/k$ -Abhängigkeit untersucht wurde.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Cyanäthylierung bei 20°
 $C_{\text{Acrylnitril}} = C_{\text{Ester}} = 0.1 \text{ Mol/l}$

Substanz	$C_{\text{Kat.}}$ (Mol/l)	k_1 (min ⁻¹)
I n-Bu—CH(CN) ₂	$3 \cdot 10^{-4}$	0.18
II n-Bu—CH(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	$3 \cdot 10^{-4}$	0.12
III n-Bu—CH $\begin{matrix} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0.0125
IV n-Bu—CH $\begin{matrix} \text{COSC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.04
V n-Bu—CH $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	0.099 ^{4a)}
VI n-Bu—CH(COSC ₂ H ₅) ₂	$2 \cdot 10^{-2}$	0.008

Zur Errechnung der Aktivierungsenergien (E) wurden die RG -Konstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Mit den k_1 -Werten der Tab. 2 errechnet sich für alle Substanzen die (innerhalb der Fehlergrenzen) — da die Temperaturabhängigkeit der effektiven Katalysatorkonzentration nicht berücksichtigt wird — gleiche Aktivierungsenergie von $10 \pm 0.7 \text{ kcal/Mol}$. Die Reaktivitätsunterschiede sind demnach auf Änderungen im Entropieglied zurückzuführen. Obwohl für die Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Elektronenpaar-Donor bei Kondensationen mit stark basischen Ka-

^{4a)} = auf t_0 extrapolierte Werte, da die Ordnung der Reaktion zwischen 1 und 2 lag.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Substanz	CKat. (Mol/l)	k_1 (min ⁻¹)			
		15°	20°	25°	30°
I	$3 \cdot 10^{-4}$	0.135	0.180	0.237	
II	$3 \cdot 10^{-4}$	0.089	0.120	0.160	
III	$3 \cdot 10^{-4}$		0.0125	0.0169	0.0223
IV	$2 \cdot 10^{-3}$	0.031	0.0414	0.0556	
V	$1.58 \cdot 10^{-2}$	0.0754a)	0.0994a)	0.1354a)	
VI	$2 \cdot 10^{-2}$	0.00564	0.00805	0.0096	0.0136

talysatoren in der Literatur bereits Beispiele zu finden sind⁵⁾, können für die hier untersuchte Reaktion keine exakten Aussagen über Zusammenhänge zwischen Aktivierungsdaten und Reaktionsmechanismus gemacht werden, weil nicht bekannt ist, ob die „verschwundene“ Katalysatormenge temperaturunabhängig ist. Es kann aber trotzdem angenommen werden, daß sich in der konstanten Aktivierungsenergie ein Vorgang spiegelt, der bei allen Reaktionen derselbe ist und der vielleicht mit der Aktivierung des Acrylnitrils zusammenhängt. Die Stoßparameter ließen sich nicht exakt berechnen, da die effektiven Katalysatorkonzentrationen nicht in allen Fällen gemessen wurden und die k_2 -Werte somit nicht genau zu bestimmen waren. — Mit den aus der stöchiometrischen Katalysatorkonzentration errechneten und damit ungenauen k_2 -Werten ergibt sich die folgende Aktivitätsreihe der Methylenverbindungen: I > II > III > IV > V > VI. Die Abnahme der Reaktionsfähigkeit in der obigen Reihe (oder die Abnahme des nucleophilen Charakters der Carbanionen) sollte mit der Zunahme der Acidität einhergehen. Die in der Literatur veröffentlichten p_{K_a} -Werte der Stammsubstanzen⁶⁾ der von uns untersuchten Verbindungen zeigen jedoch einige Abweichungen und ergeben folgende Reihe steigender Acidität:

Malonester < Malonitril < Acetessigester < Cyanessigester

Beim Malonester und seinen schwefelhaltigen Derivaten (II, IV, VI) bedingt in Übereinstimmung mit der Erwartung steigende Acidität (VI > IV > II) schwindende Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem elektrophilen Partner.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS für viele Ratschläge und Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN für freundliche Kritik und Anregungen bei der Diskussion der Ergebnisse.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Beschreibung der kinetischen Messungen

In einen im Thermostaten (Temperaturkonstanz 0.01°) befindlichen und mit N₂ durchspülten 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitung und automatischer, durch N₂-Überdruck zu füllender Überlaufbürette mit einem Volumen von 15.52 ccm wurden 50 ccm einer 0.3 *m* Lösung der Methylenverbindung in Dioxan/tert.-Butanol (Vol.-Verhältnis 1:10) und 50 ccm K-tert.-Butylat-Lösung in dem gleichen Lösungsmittel hineinpipettiert. (Zur Katalysatorkonzentration siehe Tab. 1.)

Nach Temperatureinstellung ließ man unter Rühren 50 ccm einer 0.3 *m* Acrylnitril-Lösung in Dioxan/tert.-Butanol einlaufen, die im gleichen Thermostaten auf die Reaktionstemperatur

⁵⁾ a) E. COOMBS und D. P. EVANS, J. chem. Soc. [London] 1940, 1295; b) D. G. HILL, J. BURKUS und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 81, 602 [1959].

⁶⁾ R. G. PEARSON und R. L. DILLON, J. Amer. chem. Soc. 75, 2439 [1953].

gebracht worden war. Gemessen wurde bei 15, 20, 25 bzw. 30°. (Alle Lösungen und Reaktionen unter N_2 .) Nach bestimmten Zeiten wurde die Überlaufbürette durch N_2 -Überdruck gefüllt und in eine vorgelegte 0.15 m alkohol. Benzylmercaptan-Lösung ausgeleert. Die Menge der Mercaptanlösung wurde auf Grund eines Vorversuches so gewählt, daß sie, bezogen auf das noch nicht umgesetzte Acrylnitril, zu etwa 25% im Überschuß war. Die Meßprobe wurde anschließend mit wenigen Tropfen einer $\sim 0.5 n$ $NaOC_2H_5$ -Lösung versetzt, nach 2 Min. mit 2 ccm Eisessig angesäuert, mit 50 ccm Alkohol verdünnt und das überschüss. Mercaptan mit 0.05 n J_2/KJ zurücktitriert.

Reinigung der verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien

Stoff	Reinigungsmethode
Kalium	Hochvakuumdestillation
tert.-Butanol	3 Tage Kochen über CaO , Destillation unter N_2
Dioxan	Nach M. PESTEMER ⁷⁾
Acrylnitril	Destillation über Kolonne
II, III, V	Fraktionieren i. Vak. über Kolonne
II: Sdp. _{11.5} 117.5–118.5°; III: Sdp. ₁₁ 116.5–117.5°; V: Sdp. ₁₀ 115–117°.	

Benzylmercaptan, Eisessig und Alkohol wurden ohne besondere Reinigung eingesetzt.

Butyl-malonsäuredinitril (I): 48 g α -Cyan-capronsäureamid wurden mit 29 g PCl_5 verrieben und in einem Claisen-Kolben im Wasserstrahlvakuum langsam erwärmt. Oberhalb von 100° setzte eine mäßige Reaktion unter HCl -Entwicklung ein, die durch langsames Aufheizen des Ölbad auf 180° beendet wurde. Zwischen 135 und 140° bei 35–40 Torr destillierte I. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit HCO_3^- entsäuert, mit Wasser gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.01} 46–48°; n_D^{20} 1.4292; Ausb. 29 g (62% d. Th.).

$C_7H_{10}N_2$ (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93 Gef. C 68.91 H 8.04 N 22.79

Butyl-monothiolmalonsäure-diäthylester (IV): Aus 194 g *Butyl-malonsäure-monoäthylester* wurde mit PCl_5 in Äther nach H. STAUDINGER und St. BEREZA⁸⁾ das Halbesterschlorid hergestellt, das ungereinigt mit *Äthylmercaptan* in $CHCl_3$ in Gegenwart von Pyridin bei 0° umgesetzt wurde⁹⁾. Die Aufarbeitung lieferte 194 g IV (77% d. Th.) als farbloses Öl; Sdp._{0.8} 90–91°; n_D^{20} 1.4608.

$C_{11}H_{20}O_3S$ (232.3) Ber. C 56.86 H 8.68 S 13.8 Gef. C 56.95 H 8.40 S 13.7

Butyl-dithiolmalonsäure-diäthylester (VI): *Butyl-malonylchlorid* (aus *Butyl-malonsäure* + $SOCl_2$) lieferte mit *Äthylmercaptan* + Pyridin in Chloroform⁹⁾ 38% d. Th. an VI. Farbloses Öl; Sdp._{0.05} 97–98°; n_D^{20} 1.5010.

$C_{11}H_{20}O_2S_2$ (248.4) Ber. C 53.19 H 8.12 S 25.82 Gef. C 53.32 H 7.97 S 25.9

Präparative Cyanäthylisierung von II–VI

0.1 Mol II–VI in 50 ccm Katalysatorlösung der jeweils für die kinetische Messung verwendeten Konzentration wurde unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit 0.11 Mol Acrylnitril versetzt. Nach 2–3 Stdn. wurde durch die Lösung etwas Chlorwasserstoff geleitet, das Lösungsmittel (Dioxan/tert.-Butanol) abgezogen und der verbliebene Rückstand in Äther mit $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers wurden die Reaktionsprodukte durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt.

⁷⁾ Angew. Chem. 63, 118 [1951].

⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4914 [1909].

⁹⁾ P. N. RYLANDER und D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. 72, 3021 [1950].

Butyl-[2-cyan-äthyl]-cyanessigester: Farbloses Öl, Sdp._{0.02} 114–116°, n_D^{22} 1.4488; Ausb. 70% d. Th.

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222.3) Ber. C 64.85 H 8.16 N 12.61 Gef. C 64.57 H 8.00 N 12.77

α-Butyl-α-[2-cyan-äthyl]-acetessigester: Farbloses Öl, Sdp._{0.2} 138–140°, n_D^{20} 1.4530; Ausb. 62% d. Th.

$C_{13}H_{21}NO_3$ (239.3) Ber. C 65.24 H 8.85 N 5.86 Gef. C 65.36 H 8.64 N 5.87

Butyl-[2-cyan-äthyl]-monothiolmalonsäure-diäthylester: Farbloses Öl, Sdp._{0.02} 125–128°, n_D^{23} 1.4760; Ausb. 84% d. Th.

$C_{14}H_{23}NO_3S$ (285.4) Ber. C 58.92 H 8.12 N 4.91 S 11.23

Gef. C 59.16 H 8.00 N 4.98 S 11.20

Butyl-[2-cyan-äthyl]-dithiolmalonsäure-diäthylester: Schwach gelbes Öl, Sdp._{0.1} 166–168°, n_D^{25} 1.5159; Ausb. 60% d. Th.

$C_{14}H_{23}NO_2S_2$ (301.5) Ber. C 55.77 H 7.69 N 4.65 S 21.28

Gef. C 55.57 H 7.73 N 4.68 S 21.20

Butyl-[2-cyan-äthyl]-malonsäuredinitril: Die Butanol/Dioxan-Reaktionslösung wird in wenig eiskalte verd. Salzsäure gegossen, wobei das Produkt sofort auskristallisiert. Schmp. 55.5° (aus Äthanol); Ausb. 65% d. Th.

$C_{11}H_{13}N_3$ (175.2) Ber. C 68.54 H 7.48 N 23.98 Gef. C 68.36 H 7.39 N 24.14

MAX SCHMIDT, HUBERT SCHMIDBAUR und ANNEMARIE BINGER

Über Silanolester anorganischer Säuren, II¹⁾

Reaktionen von Phosphorsäurechloriden mit Alkylsiloxanen und Alkylalkoxysilanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 8. Dezember 1959)

In der Absicht, Silylester der Dichlorophosphorsäure darzustellen, wurde der Einfluß der Phosphorsäurechloride $POCl_3$ und $P_2O_3Cl_4$ auf die Gruppierungen $-Si-O-Si-$, $-Si-O-C-$ und $-C-O-C-$ untersucht. Unter den gewählten Bedingungen wurde nur die $-Si-O$ -Bindung, nicht aber die $-C-O$ -Bindung gespalten. — Die Untersuchungen erschlossen vier Verfahren zur präparativen Gewinnung von Trialkylsilyl-dichlorophosphaten. Solche Ester werden gebildet aus Hexaalkyldisiloxan und $POCl_3$, aus Tris-[trialkyl-silyl]-phosphat und $POCl_3$, aus Hexaalkyldisiloxan und $P_2O_3Cl_4$ und schließlich neben äquimolekularen Mengen an Alkyldichlorophosphaten aus Trialkylalkoxysilanen mit $P_2O_3Cl_4$.

Alkylester von Phosphorsäuren sind schon lange bekannt. Alkylsilylphosphate wurden dagegen erstmals 1944 von G. O. SAUER²⁾ dargestellt. Seit 1957 haben sich

¹⁾ I. Mitteil.: M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 92, 2667 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944].