

Heterolytische Anlagerungen an Acetylen-Verbindungen, 3. Mitt.:

Über den Mechanismus der Umsetzung von Acetylen-Verbindungen mit N-Bromsuccinimid in Eisessig oder wäßriger Essigsäure

Von

A. Jovtscheff und S. L. Spassov

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia 13

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Juni 1968)

An Hand von NMR- und kinetischen Untersuchungen werden einige elektrophile Mechanismen der Umsetzung von Acetylenverbindungen mit N-Bromsuccinimid in Eisessig oder in wäßriger Essigsäure diskutiert.

Kinetic and NMR data of the reaction of acetylenes with N-bromosuccinimide in anhydrous and aqueous acetic acid are interpreted assuming mechanisms which involve the electrophilic addition of a bromo cation to the triple bond.

In früheren Mitteilungen dieser Reihe^{1, 2} wurde über unsere Untersuchungen über die Umsetzung einiger Acetylen-Verbindungen mit N-Bromsuccinimid (*NBS*) in Eisessig sowie in 80—90proz. Essigsäure berichtet.

Es wurde festgestellt, daß 4-Phenyl-3-buten-1-ol mit *NBS* in Eisessig noch bei Raumtemperatur reagiert, wobei sich das Gleichgewichtsgemisch von 3,3-Dibrom-3-benzoylpropan mit einem Tautomeren, 2-Phenyl-2-hydroxy-3,3-dibrom-tetrahydrofuran, nach 24 Stdn. mit einer Ausbeute von über 90% d. Th. bildet². Ähnliche gute Reaktionsfähigkeit unter diesen Bedingungen zeigten auch andere Acetylenverbindungen, die eine Hydroxylgruppe in β -Stellung zur Dreifachbindung besitzen (3-In-1-ole).

Im Gegensatz dazu zeigten die vorläufigen Versuche, daß alle anderen untersuchten Acetylen-Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole,

Säuren und Ester) mit *NBS* in Eisessig bei 20—50° praktisch nicht reagieren; in Gegenwart von Wasser (also in 80—90proz. Essigsäure) tritt aber Umsetzung ein, wobei *NBS* allmählich verbraucht wird. Bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit *NBS* in 80—90proz. Essigsäure führt die Umsetzung mit einer Ausbeute von 70% d. Th. zu Bromacetoxystilben (75—80% *trans*-, 25—20% *cis*-Form) und von 15—20% d. Th. Dibromdesoxybenzoin¹. Die Kinetik der Umsetzung folgt zunächst (bis zu 30% Umsatz) einer Gleichung zweiter Ordnung; später steigt die Geschwindigkeitskonstante an. Durch kinetische Messungen bei 25—50° wurde die Aktivierungsenergie der Reaktion zu 12,6 kcal/Mol gemessen. Es wurde auch festgestellt², daß das 3-Phenyl-2-propin-1-ol — ähnlich wie das Diphenylacetylen — mit *NBS* in Essigsäure nur in Gegenwart von Wasser reagiert, wobei das Reaktionsprodukt (2,2-Dibrom-2-benzoyläthanol) mit einer Ausbeute über 80% d. Th. erhalten wird.

In der vorliegenden Arbeit werden neue Daten über die Umsetzung der schon früher untersuchten Verbindungen^{1, 2} sowie anderer Acetylen-Verbindungen mit *NBS* in Eisessig oder wäßriger Essigsäure gegeben und es wird der Mechanismus der Umsetzung der beiden Fälle diskutiert.

I. Umsetzung in Eisessig

Es wurden vergleichende Untersuchungen der Geschwindigkeit des Verbrauchs von *NBS* mit verschiedenen Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Säuren) in Eisessig durchgeführt. Die Konzentration von *NBS* im Gemisch wurde nach der schon beschriebenen Methodik jodometrisch bestimmt³. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die meisten der untersuchten Acetylene unter diesen Bedingungen so träge reagieren, daß sie nach 72 Stdn. nur 0,1—0,2 Mol *NBS* verbrauchen. Im Gegensatz dazu reagieren 3-In-1-ole (4-Phenyl-3-butin-1-ol, 3-Hexin-1-ol und Ricinostearolsäure) um eine bis zwei Größenordnungen schneller und verbrauchen dabei ca. 2 Mole *NBS*.

Unter der Annahme, daß die Umsetzung mit einem Angriff des *NBS* auf die Dreifachbindung beginnt, kann man aus dem beobachteten Verhältnis der Reaktionsfähigkeit bei den verschiedenen Acetylenen auf den Charakter dieses Angriffes schließen. Vergleicht man also die Reaktionsfähigkeit eines Monoalkylacetylens (z. B. des 1-Octins) mit der der Propiolsäure, so führt der Austausch einer Alkylgruppe gegen die Carboxylgruppe, einen Elektronenakzeptor, zur Abnahme der Geschwin-

¹ A. Jovtscheff und S. L. Spassov, Mh. Chem. **98**, 2272 (1967).

² A. Jovtscheff und S. L. Spassov, Mh. Chem. **98**, 2326 (1967).

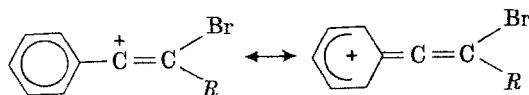
³ A. Jovtscheff, Nahrung **3**, 153 (1959); Chem. Abstr. **54**, 4000e (1960).

Tabelle 1. Umsetzung von *NBS* (0,1 Mol/l) mit Acetylen-Verbindungen (0,02 Mol/l) in Eisessig bei 20° C

Nr.	Verbindungen	Rel. Geschwindigkeit (1-Octin* = 1)	Verbrauch von <i>NBS</i> in Mol pro Mol Acetylen-Verbindung nach Stdn.				
			2	4	24	48	72
1	Propiolsäure	0,2			0,02		0,04
2	Methylpropiolsäure	0,9			0,06		0,12
3	1-Octin	1,0	0,04	0,05	0,07	0,09	0,13
4	Stearolsäure	1,4		0,06	0,08	0,11	
5	Phenylpropiolsäure	3,0		0,08	0,11		0,20
6	3-Phenyl-2-propin-1-ol	3,2	0,03	0,05	0,14	0,29	
7	3-Hexin-1-ol	19		0,16	0,74	1,24	1,45
8	Ricinstearolsäure	22		0,18	2,00		
9	4-Phenyl-3-butin-1-ol	245	0,80	1,20	1,96	2,01	2,06

* Die relative Geschwindigkeit in bezug auf 1-Octin stellt das Verhältnis zwischen der $t_{10\%}^{1\text{-Octin}}$: $t_{10\%}$ dar, wobei $t_{10\%}$ die Zeit für den Verbrauch von 0,1 Mol *NBS* pro Mol Acetylen-Verbindung ist. Die so definierte relative Geschwindigkeit ist proportional der Geschwindigkeitskonstante.

digkeit; bei Einführen eines zweiten Alkylsubstituenten (Stearolsäure) nimmt die Geschwindigkeit zu, was auf den elektrophilen Charakter des Angriffes hinweist. In Übereinstimmung damit ist auch die beobachtete größere Geschwindigkeit im Falle der Methylpropiolsäure (im Vergleich zur Propiolsäure). Die größere Geschwindigkeit im Falle der phenylsubstituierten Acetylene (Phenylpropiolsäure und 3-Phenyl-2-propin-1-ol) läßt sich durch Teilnahme des Benzolringes an der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes erklären, der wahrscheinlich eine einem Carbonium-Ion ähnliche Struktur besitzt:



Der Einfluß dieses Faktors ist auch aus Untersuchungen von *Robertson* und Mitarbeitern⁴ über die Bromierung der Acetylene mit elementarem Brom in Eisessig zu ersehen. Die sehr nahe beieinander liegenden Geschwindigkeiten für die Phenylpropiolsäure und das Phenyl-2-propin-1-ol zeigen das Vorherrschen dieses Effektes über die Rolle der anderen Substituenten an der Dreifachbindung, insbesondere der Carboxylgruppe.

⁴ P. W. Robertson, W. E. Dasent, R. M. Milburn und W. H. Oliver, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 1628.

Es wurde von uns festgestellt, daß die Reaktionsfähigkeit der Acetylene auch bei höheren Temperaturen gering ist, wie Tab. 2 für einige phenylsubstituierte Acetylene zeigt.

Tabelle 2. Umsetzung der Acetylen-Verbindungen mit *NBS* in Eisessig bei 50° C

Verbindung	Ausgangs-Konzentration der Acetylene, Mol/l	Ausgangs-Konzentration von <i>NBS</i> , Mol/l	Verbrauch von <i>NBS</i> , Mol/l	K_2^*
Phenylacetylen	0,02	0,1	0,10/6 Stdn.	—
Diphenylacetylen	0,023	0,046	0,13/6 Stdn.	0,0082
Di-(p-tolyl)-acetylen	0,0064	0,0128	0,028/3,5 Stdn.	0,0106

* Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, l/Min Mol.

Daraus ergibt sich, daß die von *Jovtscheff*⁵ ausgearbeitete Methode der direkten Brom-Acetoxylierung der Olefine in der Acetylen-Reihe unanwendbar ist, wahrscheinlich wegen der bedeutend schwächeren Nucleophilität der Dreifachbindung im Vergleich zu der der Doppelbindung⁶, was den elektrophilen Angriff des Broms aus dem *NBS* behindert. Eine Bestätigung dafür bildet die Tatsache, daß auch Olefin-Carbonsäuren mit *NBS* in Eisessig nicht reagieren, wenn die Elektronendichte ihrer Doppelbindung durch Konjugation (Malein-, Fumar- und Sorbinsäure) vermindert wird.

Bekanntlich⁸ ist die N—Br-Bindung im *NBS* verhältnismäßig schwach polarisiert (Gruppen-Dipolmoment 0,3 D), so daß das Brom in dieser Verbindung weniger elektrophil ist. Es ist zu erwarten, daß Verbindungen mit positiverem Brom, wie z. B. N-Bromacetamid, N-Bromphthalimid, und andere N-Halogenimide, wie N-Chlorsuccinimid (Gruppen-Dipolmoment 1,04 D) und N-Jodsuccinimid (Gruppen-Dipolmoment 0,80 D) für die Durchführung einer elektrophilen Anlagerung an Dreifachbindungen besser geeignet sind.

Die größere Reaktionsfähigkeit der 3-In-1-ole unter den Bedingungen der Umsetzung mit *NBS* in Eisessig ist auf die spezifische Position der Hydroxylgruppe zum Reaktionszentrum (Dreifachbindung) zurückzuführen. In einer früheren Veröffentlichung⁹ wurde durch IR-spektro-

⁵ Für Literaturübersicht s. l. c.¹.

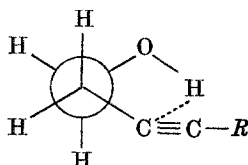
⁶ *P. B. D. de la Mare und R. Bolton*, Elektroph. Add. to Unsat. Systems, Amsterdam 1966, p. 210ff.

⁷ *A. Jovtscheff*, Dissertation, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 1964.

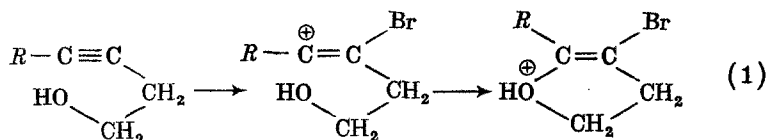
⁸ *L. Horner und E. H. Winkelmann*, Angew. Chem. **71**, 349 (1959).

⁹ *B. Jordanov, A. Jovtscheff, S. Spassov, B. Blagoev und M. Agova*, Tetrahedron **20**, 903 (1964).

skopische Untersuchungen gezeigt, daß im Falle der 3-In-1-ole eine intramolekulare Wasserstoff-Bindung zwischen der Hydroxylgruppe und den π -Elektronen der Dreifachbindung existiert. Diese Tatsache führt zur größeren statistischen Teilnahme der folgenden Konformation:



Es ist anzunehmen, daß diese räumliche Nähe der Hydroxylgruppe zur Dreifachbindung eine Möglichkeit zur Teilnahme dieser Bindung an der Elektronen-Stabilisierung des beim Angriffe von NBS gebildeten Carbonium-Ions bietet. Die Umwandlung des letzteren in ein Oxonium-Ion nimmt die Aktivierungsenergie der langsameren Stufe auf und beschleunigt daher die Umsetzung:



Nach der Terminologie von *Winstein*¹⁰ ist das ein Beispiel der „Teilnahme benachbarter Gruppen“. In der Literatur sind verhältnismäßig wenige Daten über die Teilnahme benachbarter Gruppen an der Stabilisierung der Carbonium-Ionen, die sich als Ergebnis elektrophiler Anlagerungen an Olefine und insbesondere an Acetylene bilden^{11, 12}, zu finden.

Ein solcher Mechanismus erklärt die geringe Reaktionsfähigkeit der 2-In-1-ole, z. B. des 3-Phenyl-2-propin-1-ols. In diesem Falle wäre eine Stabilisierung unter Ausbildung eines sterisch ungünstigen 4-gliedrigen Ringes mit Doppelbindung zu postulieren. Wegen der Schwierigkeiten bei der Synthese eines 5-Phenyl-4-pentin-1-ols in Zusammenhang mit seiner Neigung zu intramolekularer Cyclisierung¹³ konnten wir das Verhalten der 4-In-1-ole an diesem Beispiel nicht untersuchen.

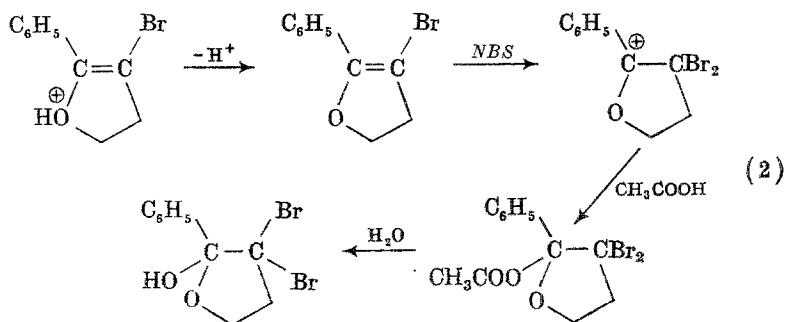
¹⁰ S. *Winstein*, Bull. Soc. chim. France **C 18**, 55 (1951).

¹¹ E. N. *Rengevitch*, V. I. *Staninets* und E. A. *Schilov*, Dokl. Akad. Nauk USSR **146**, 111 (1962).

¹² D. L. H. *Williams*, Tetrahedron Letters 2001 (1967).

¹³ S. *Spassov* und A. *Jovtscheff*, Dokl. Bulg. Akad. Nauk **18**, 1149 (1965).

Am weiteren Verlauf der Umsetzung des 4-Phenyl-3-buten-1-ols mit *NBS* in Eisessig² (bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches) ist Wasser beteiligt. Wahrscheinlich sind alle Stufen des Schemas 2 schneller als der Angriff von *NBS* auf den Ausgangsalkohol (s. Schema 1):



II. Umsetzung in wäßriger Essigsäure

Die Ergebnisse unserer vergleichenden kinetischen Untersuchungen über die Umsetzung verschieden substituierter Acetylene mit *NBS* in 90proz. Essigsäure bei 50° sind in Tab. 3 gegeben. Aus dem Vergleich

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung K_2 und Verbrauch von *NBS* (5 Stdn.) für die Umsetzung einiger Acetylen-Verbindungen (0,025 Mol/l) mit *NBS* 0,050 Mol/l) in 90proz. Essigsäure bei 50° C

Verbindung	K_2 , l/Min · Mol	Relative Geschwindigkeit in bezug auf 1-Octin *	Verbrauch von <i>NBS</i> , Mol/Mol, in 5 Stdn.
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	0,0063	0,05	0,07
1-Octin	0,1182	1,00	1,15
Phenylpropionsäure	0,2351	2,0	1,27
Stearolsäure	0,5430	4,6	1,49

* Als Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten K_2 berechnet.

der Geschwindigkeitskonstanten oder auch des Verbrauches von *NBS* in einem bestimmten Zeitraum ist zu ersehen, daß die Reaktionsfähigkeit der von uns untersuchten Acetylene der im Falle einer elektrophilen Anlagerung erwarteten entspricht. Besonders ausgeprägt ist die geringe Reaktionsfähigkeit des Dimethylesters der Acetylendicarbonsäure, der die leichte Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an diese Dicarbon-

säure gegenübersteht. Für diese letztere Umsetzung wird ein nucleophiler Anlagerungsmechanismus angenommen¹⁴. Wir haben festgestellt, daß der Dimethylester der Acetylendicarbonsäure mit *NBS* in wäßriger Essigsäure nicht reagiert.

Der Einfluß der Wassermenge im Reaktionsgemisch und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Umsetzung des Phenylacetylen mit *NBS* in wäßriger Essigsäure ist in Tab. 4 zu sehen.

Tabelle 4. Verbrauch von *NBS* (Ausgangs-Konzentration 0,08 Mol/l) bei der Umsetzung mit Phenylacetylen (0,02 Mol/l) in wäßr. Essigsäure

Zeit, Std.	Verbrauch von <i>NBS</i> (Mol/l)			
	90proz. Essigsäure		80proz. Essigsäure	
	30°	40°	50°	50°
1	—	0,49	0,56	1,17
2	0,49	0,58	0,77	1,87
3	—	0,62	1,00	1,95
4	0,41	0,68	1,57	1,97
5	—	0,77	1,85	1,97
6	0,56	0,91	1,87	1,97
8	0,61	—	—	—
10	0,75	—	—	—

Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, daß maximal 2 Mole *NBS* pro Mol Phenylacetylen bei der Umsetzung verbraucht werden; das bei dieser Umsetzung isolierte Produkt, α,α -Dibromacetophenon, entsteht mit einer Ausbeute von 55% d. Th. Daß ein analoges Produkt das Endprodukt der Umsetzung phenylsubstituierter Acetylene mit *NBS* in wäßriger Essigsäure ist, wurde früher auch in den Fällen des 3-Phenyl-2-propin-1-ols und 4-Phenyl-3-butin-1-ols festgestellt². Nach *Raphael* und Mitarbeitern¹⁵ setzten sich Alkylacetylene (1-Pentin, 1-Hexin, 1-Octin und andere) mit *NBS* oder *N,N*-Dibromdimethylhydantoin in wäßriger Essigsäure (mit Natriumacetat gepuffert) zu den entsprechenden α,α -Dibromketonen um.

Wir haben auch unsere Untersuchungen über die Umsetzung der Diphenylacetylene mit *NBS* in wäßriger Essigsäure¹ fortgesetzt, um den Einfluß von Änderungen der Elektronendichte der Dreifachbindung auf die Reaktionsfähigkeit dieses Verbindungstyps zu ermitteln. Am Beispiel des Di-(*p*-tolyl)-acetylen und des Di-(*p*-nitrophenyl)-acetylen wurde

¹⁴ E. A. Schilov und I. V. Smirnov-Zamkov, Izv. Akad. Nauk USSR, Otdel. Khim. 32 (1951).

¹⁵ J. Kennedy, N. J. McCorkindal, R. A. Raphael, W. T. Scott und B. Zwanenbourg, Proc. Chem. Soc. 1964, 148.

auf spektroskopischem Wege festgestellt, daß das Reaktionsprodukt auch bei diesen substituierten Acetylenen das entsprechende Brom-acetoxyderivat ist. Aus dem NMR-Spektrum des rohen Reaktionsproduktes aus Di-(p-tolyl)-acetylen, *NBS* und 90proz. Essigsäure ist zu

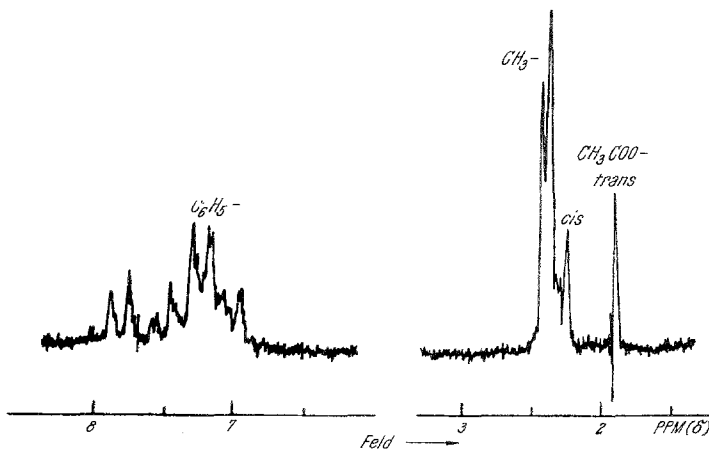


Abb. 1. NMR-Spektrum (10% in CDCl_3) des Reaktionsproduktes aus Di-(p-tolyl)-acetylen (1 mMol), *NBS* (2,5 mMol) in 90proz. Essigsäure (75 ml) nach 6stdg. Erhitzen auf 50°

sehen, daß bei 50° (Abb. 1) die Ausbeute an 1-Brom-2-acetoxy-di-(p-tolyl)-äthylen 65% d. Th. [bei einem Verhältnis zwischen der *cis*-Form (Signal

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung K_2 für die Umsetzung der Diphenylacetylene mit *NBS* in 90proz. Essigsäure bei 50°

Verbindung	$K_2^{50}, 1/\text{Min Mol}$	Standard- Abweichung	Relative Ge- schwindigkeit, bez. auf Di- phenylacetylen
Di(p-nitrophenyl)- acetylen	0,0280	0,0043	0,35
Diphenylacetylen (aus Lit. ¹)	0,0799	0,0095	1,00
Di(p-tolyl)-acetylen	0,2118	0,0239	2,65

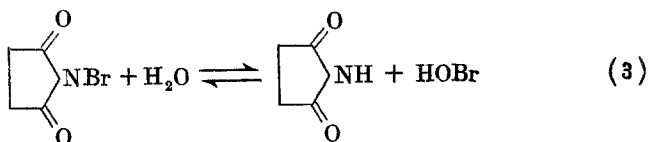
für Acetoxygruppe bei 2,23 ppm) und *trans*-Form (Signal bei 1,88 ppm) $\sim 30:70$] beträgt; 1-Brom-2-acetoxy-di-(p-tolyl)-äthylen wurde auch durch das IR-Spektrum nachgewiesen, in welchem intensive Banden bei

1200 und 1770/cm (Valenzschwingungen von C—O und C=O der Vinylacetate¹⁶) auftraten.

Nach kinetischen Untersuchungen folgt die erste Stufe dieser Umsetzung befriedigend einer Gleichung zweiter Ordnung (Tab. 5). Orientierende Bestimmungen bei 40° und 60° zeigten, daß ein ähnliches Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten auch bei diesen Temperaturen besteht; d. h., der isokinetische Punkt wird nicht erreicht.

Aus den in Tab. 5 gegebenen kinetischen Daten ist ersichtlich, daß das Einführen von Elektronakzeptoren als Substituenten die Geschwindigkeit der Umsetzung verlangsamt, während Elektrondonoren sie beschleunigen, was den elektrophilen Charakter der Anlagerung bestätigt. Im Gegensatz zu mehrfach geäußerten Meinungen^{17, 18} ist also der Angriff des elektrophilen Broms an die Dreifachbindung durchaus möglich und unter den von uns gewählten Bedingungen realisierbar.

Für den Mechanismus der Umsetzung in wäßriger Essigsäure ist die Art des bromierenden Agens wichtig. In Übereinstimmung mit der Meinung verschiedener Autoren^{15, 19, 20, 21} nehmen wir² an, daß in Gemischen, die *NBS* erhalten, das folgende Gleichgewicht denkbar ist:



Es sind also zwei elektrophile bromierende Agentien in Lösungen von *NBS* in wäßriger Essigsäure vorhanden: *NBS* und HOBr. Da in Eisessig die Umsetzung sehr träge verläuft, ist anzunehmen, daß das Brom in HOBr stärker elektrophil als das in *NBS* ist, und daß die bromierende Wirkung von *NBS* in wäßriger Essigsäure praktisch nur auf HOBr beruht. Das läßt sich durch die größere Polarität der O—Br-Bindung (Unterschied in den Elektronegativitäten nach *Pauling*: 0,7) im Vergleich zur Bindung N—Br (Unterschied 0,2) erklären. Sehr gut denkbar ist, daß auch andere Faktoren, wie die größere Polarität des

¹⁶ W. Simon und T. Clerc, Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Frankfurt/M. 1967, S. 20.

¹⁷ H. Sinn, Z. Elektrochem. **61**, 989 (1957).

¹⁸ H. Sinn, S. Hopperdietzel und D. Sauermann, Mh. Chem. **96**, 1036 (1965).

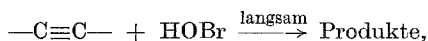
¹⁹ l. c., S. 83.

²⁰ J. Salomon und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **30**, 1623 (1947).

²¹ I. N. Nazarov und A. A. Akhrem, J. obschtsch. Khim. [russ.] **26**, 1186 (1956).

Lösungsmittels (Solvatation) sowie die Veränderung der Acidität eine Rolle spielen.

Nimmt man als langsamste und die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Umsetzung die folgende an:



dann kommt man zu folgender kinetischer Gleichung für diese Stufe:

$$V = K_2 [-\text{C}\equiv\text{C}-] [\text{HOBr}], \quad (4)$$

die unter Berücksichtigung von Gl. (3) übergeht in:

$$V = K_2 K_e \frac{[-\text{C}\equiv\text{C}-] [\text{NBS}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Succinimid}]}. \quad (5)$$

Aus Gl. (5) ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung mit der Zunahme der Konzentration des Succinimids abnimmt. Gibt man im Anfang der Umsetzung kein Succinimid zu, dann hängt die Geschwindigkeit der Umsetzung bei gegebenem Wert der Gleichgewichtskonstante K_e von der Konzentration des Succinimids wenig ab. Da die Konzentration des Wassers, das in größerem Überschuß ist, praktisch konstant bleibt, muß die Geschwindigkeit der Umsetzung einer kinetischen Gleichung zweiter Ordnung folgen: Das ist der Fall bei den Diphenylacetylenen. Gibt man zum Reaktionsgemisch eine größere Menge Succinimid, dann ist eine Abnahme der Geschwindigkeit der Umsetzung zu erwarten; auch das wurde experimentell bestätigt (Tab. 6).

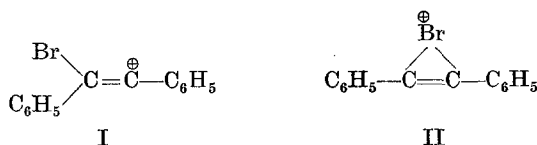
Tabelle 6. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung K_2 für die Umsetzung des Diphenylacetylen mit *NBS*, Essigsäure und Wasser unter Zugabe von Succinimid bei 50°

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches	K_2^{50} , l/Min · Mol
0,025 Mol/l Diphenylacetylen, 0,050 Mol/l <i>NBS</i> und 100 ml/l Wasser in Essigsäure	0,104
Dasselbe + 0,5 Mol/l Succinimid	0,089
Dasselbe + 1,0 Mol/l Succinimid	0,067

Die früher gefundenen Parameter der Aktivierung für die Umsetzung von Diphenylacetylen mit *NBS* in wäßriger Essigsäure zeigten¹, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung in diesem Falle von der für solche Anlagerungen¹⁸ verhältnismäßig großen Aktivierungsenthalpie (12 kcal/Mol*) sowie von der stark negativen Aktivierungsentropie (— 37 E. e.*) bedingt ist. Bekanntlich werden — 10 bis — 25 Entropie-

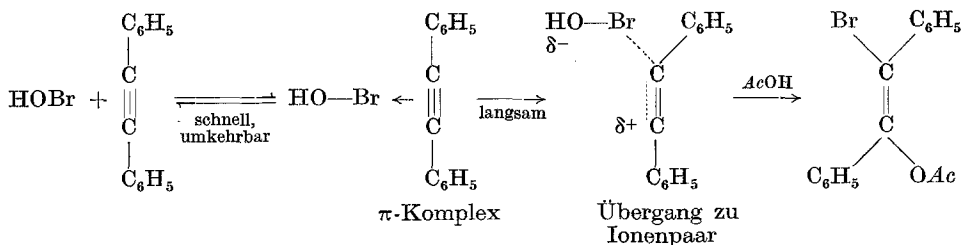
* Berechnet aus den Daten der Lit.¹.

einheiten der Abnahme der gesamten Zahl von Molekülen im Falle ähnlicher Anlagerungen zugeordnet²². Die resultierende Entropieabnahme läßt sich als Hinweis auf einen Übergangszustand vom Ionentyp auffassen. Da die Bildung eines freien Carbonium-Ions von klassischem Typ I mit der experimentell vorwiegend beobachteten *trans*-Anlagerung¹ nicht vereinbar ist, und das cyclische Bromonium-Ion II auf Grund energetischer Betrachtungen²³ unwahrscheinlich ist, ist wahrscheinlich anzunehmen, daß die Umsetzung



über ein Ionenpaar nach *Winstein*²⁴, vielleicht mit vorübergehender Bildung eines π -Komplexes nach *Dewar*²⁵, abläuft. Wie bekannt, läßt sich die Bildung eines solchen Komplexes auf kinetischem Wege nicht nachweisen; wir nehmen ihn in unserem Falle in Analogie zu anderen ähnlichen Anlagerungen an²⁵.

Unsere experimentellen Daten und theoretischen Betrachtungen führen zu folgendem Mechanismus der gekoppelten Brom-Acetoxylierung des Diphenylacetylens mittels HOBr [aus *NBS* und Wasser, Gl. (3)] und Essigsäure als wahrscheinlichstem:



Daß diese gekoppelte Brom-Acetylierung der Möglichkeit einer Brom-Hydroxylierung mit nachfolgender Acetylierung des gewonnenen Enols $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}=\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ vorzuziehen ist, haben wir experimentell gezeigt, indem das Tautomere des Enols, das Bromdesoxybenzoin, unter denselben Bedingungen stabil ist, sich also nicht acetylieren läßt.

²² E. S. Gould, Mech. and Struct. in Org. Chemistry, New York 1959, p. 181.

²³ W. H. Saunders, Jr., Ionic Aliphatic Reactions, Englewood Cliffs, New York 1965 (russ., Moskau 1967, S. 42).

²⁴ S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1958 (1951); **74**, 1154, 2165 (1952).

²⁵ M. J. S. Dewar, Electronic Theories of Org. Chem., Oxford 1949, p. 143.

Es ist anzunehmen, daß die Umsetzung mit *NBS* in wäßriger Essigsäure auch bei anderen Acetylenverbindungen in ähnlicher Weise verläuft, daß sich also zuerst das entsprechende Bromacetoxyderivat eines Olefins bildet, das schnell weiter reagiert zum Endreaktionsprodukt, dem α,α -Dibromketon. Es scheint, daß im Falle des Diphenylacetylen die Umsetzung träger verläuft und deshalb im Endreaktionsgemisch Bromacetoxystilben über Dibromdesoxybenzoin (15—20% d. Th.) überwiegt¹. Ähnlich wurde auch bei der Umsetzung der Acetylene mit elementarem Brom festgestellt, daß die Dialkylacetylene und das Phenylacetylen bei Raumtemperatur zu Tetrabromderivaten reagieren, während die Umsetzung der Diarylacetylene auf der Stufe eines Dibromids stehenbleibt²⁶. Um die Möglichkeit der Umwandlung des Bromacetoxystilbens in Dibromdesoxybenzoin festzustellen, haben wir Bromacetoxystilben (Gemisch von *cis*- und *trans*-Form 40 : 60) mit überschüssigem *NBS* (5 Mole) in 90proz. Essigsäure bei Raumtemperatur 24 Stdn. reagieren lassen. Die Analyse des Reaktionsproduktes (IR und NMR) zeigte, daß etwa 40% des Ausgangs-Bromacetoxystilbens unter diesen Bedingungen in Dibromdesoxybenzoin übergehen. Die restliche Menge (60%) des Bromacetoxystilbens zeigte ein unverändertes Verhältnis zwischen der *cis*- und *trans*-Form, was darauf hinweist, daß die beiden Formen mit gleichen Geschwindigkeiten reagieren.

Der Mechanismus der Umwandlung der Bromacetoxyolefine in α,α -Dibromketone (insbesondere des Bromacetoxystilbens in Dibromdesoxybenzoin) bleibt noch fraglich. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Dibromdesoxybenzoins sich nicht über Bromacetoxystilben bildet, sondern z. B. über die Anlagerung von HOBr an Diphenylacetylen.

Den bisherigen Überlegungen gemäß beschleunigt Wasser die Umsetzung von Acetylenen mit *NBS* in Essigsäure, indem es das bromierende Agens in ein aktiveres (HOBr) überführt. Es soll aber hervorgehoben werden, daß der Übergang von wasserfreier Essigsäure zu 90- oder gar 80proz. zu einer Zunahme der Polarität und der Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittels führt; folglich ist ein direkter Angriff von *NBS* auf die Acetylene nach einem Mechanismus, der dem bei der Brom-Acetoxylierung der Olefine⁵ beobachteten ähnlich ist, nicht undenkbar.

Experimenteller Teil

Die Schmp. wurden mit dem *Kofler*-Heiz-Mikroskop bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektrometer UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena. Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer JNM-C-60 S

²⁶ *Houben—Weyl*, Meth. org. Chemie, IV. Aufl., Bd. V/4, Stuttgart 1960, S. 91—97.

der Firma JEOL bei 60 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in p.p.m. (δ -Werte) gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gegeben.

Die kinetischen Untersuchungen wurden nach der früher beschriebenen Methodik durchgeführt¹. Außer den früher verwendeten Acetylen-Verbindungen^{1, 2} wurden noch folgende Ausgangs-Verbindungen benutzt:

1-Octin, aus 1-Octen durch Anlagerung von Brom und nachfolgende Eliminierung von HBr mittels NaNH_2 in Dekalin hergestellt²⁷. Sdp.₇₁₄ 118 bis 120°, n_D^{20} 1,4182 (Lit.²⁸: Sdp. 124—127°, n_D^{20} 1,4169).

Phenylacetylen von Dr. Theodor Schuchardt GmbH., München; zusätzlich durch Destillation gereinigt. Sdp.₇₁₄ 138—140°, n_D^{20} 1,5480 (Lit.²⁸: Sdp. 142 bis 143°, n_D^{20} 1,5489).

Di-(p-tolyl)-acetylen, nach²⁹ durch Bromieren des p,p'-Dimethylstilbens und nachfolgende Eliminierung von HBr nach 16stdg. Erhitzen in KOH-Lösung in Isoamylalkohol (statt Äthanol) hergestellt. Es wurde ein Produkt (Ausb. 80% d. Th.) mit Schmp. 135—136° (aus Äthanol) erhalten. Lit.²⁸: Schmp. 135—136°. In unserem Falle war die zusätzliche Behandlung mit NaOC_2H_5 nicht erforderlich¹⁸.

Di-(p-nitrophenyl)-acetylen, nach¹⁸ hergestellt, Schmp. 204—206° (Lit.³⁰: 207°).

3-Hexin-1-ol, nach³¹ hergestellt. Sdp.₅₂ 92—93°, n_D^{17} 1,4563 (Lit.²⁸: Sdp.₂₃ 73,5—74,5°, n_D^{17} 1,4579).

Propiolsäure, nach³² hergestellt. Sdp.₄₅ 78—80° (Lit.²⁸: Sdp.₅₀ 83—84°).

Methylpropiolsäure, nach³³ hergestellt. Schmp. 77° (aus CS_2); Lit.²⁸: 76—77°.

Stearolsäure, nach³⁴ hergestellt. Schmp. 46° (aus absol. Äthanol). Lit.²⁸: 48°.

Phenylpropiolsäure, nach³⁵ hergestellt. Schmp. 138° (aus CCl_4). Lit.²⁸: 136—137°.

Ricinstearolsäure, nach³⁶ hergestellt. Schmp. 51° (aus Petroläther). Lit.²⁸: 51°.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Aldrich Chemical Co., zusätzlich durch Destillation gereinigt. Sdp.₁₅ 110—112°, n_D^{20} 1,4540 (Lit.²⁸: Sdp.₈ 76°, n_D^{25} 1,4490).

²⁷ M. Bourguet, Ann. Chim. [10] **3**, 191, 325 (1925).

²⁸ V. P. Yasnopol'skii, Physiko-chemische Konstante von Acetylen-Verbindungen, Baku 1966.

²⁹ G. Goldschmidt und E. Hepp, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1504 (1873).

³⁰ Beilstein, Hdb. org. Chemie, IV. Aufl., Berlin, Bd. V, Erg. I, S. 320.

³¹ F. Sondheimer, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 880.

³² W. Perkin, J. Chem. Soc. [London] **91**, 834 (1907).

³³ l. c.³⁰ Bd. II, S. 479.

³⁴ K. Kino, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **32**, 1878; Chem. Zbl. **1929**, II, 1523.

³⁵ A. I. Vogel, Pract. Org. Chem., 3rd. Ed., New York 1962, p. 722.

³⁶ J. Grigor, D. M. McInnes, J. McLean und A. J. P. Hogg, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 1069.

Verhalten des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters gegen NBS in wäßr. Essigsäure

Es werden 3,55 g (25 mMol) Ester in einem Gemisch von 300 ml Eisessig und 120 ml Wasser gelöst, 18,0 g (100 mMol) *NBS* hinzugegeben, das Reaktionsgut (1—2 Stdn.) geschüttelt, dann 48 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird die Lösung in 1 l Wasser eingegossen, mit Lösungen von KJ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (zur Entfernung des Überschusses von *NBS*) behandelt, ausgeäthert, gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Es werden 2,5 g eines flüssigen Produktes gewonnen. Das NMR-Spektrum zeigt nur die Signale des Ausgangsproduktes (Singlett für CH_3COO bei 3,86 p.p.m.).

Herstellung des α,α -Dibromacetophenons durch Umsetzung des Phenylacetylen mit NBS in 90proz. Essigsäure

2,55 g (25 mMol) Phenylacetylen werden in 200 ml 90proz. Essigsäure gelöst und 13,5 g (75 mMol) *NBS* hinzugegeben. Nach Schütteln wird das Gemisch 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Aufarbeitung wie oben werden 5,5 g eines flüssigen Produkts gewonnen. Durch Vergleich seines NMR-Spektrums mit dem einer authent. Probe wird gezeigt, daß das Produkt etwa 70% α,α -Dibromacetophenon enthält. Nach Umkristallisieren aus Äthanol bei -30° wurden 1,65 g reines α,α -Dibromacetophenon (24% d. Th.), Schmp. $35\text{--}35,5^\circ$ (Lit.³⁷: $35\text{--}36^\circ$), gewonnen.

Verhalten des Bromdesoxybenzoin gegen NBS in 90proz. Essigsäure

0,55 g (2 mMol) Bromdesoxybenzoin (aus Desoxybenzoin durch Bromieren hergestellt³⁸, Schmp. 53° , Lit.³⁸: $55\text{--}56^\circ$, das NMR-Spektrum und das IR-Spektrum bestätigen die Reinheit des Produktes) und 0,90 g (5 mMol) *NBS* werden in 100 ml 90proz. Essigsäure 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Verdünnen mit Wasser und Ausäthern liefert 0,50 g gelbliches Produkt, das beim Stehenlassen erstarrt. IR- und NMR-Spektren beweisen, daß es mit dem Ausgangs-Bromdesoxybenzoin identisch ist (Ausb. 91%).

Überführen des Bromacetoxystilbens in Dibromdesoxybenzoin

0,20 g (0,6 mMol) Bromacetoxystilben (Gemisch aus 40% *cis*- und 60% *trans*-Form¹) und 0,54 g (3 mMol) *NBS* werden in 50 ml 90proz. Essigsäure bei Raumtemp. 24 Stdn. stehengelassen. Nach Verdünnen, Ausäthern, Waschen mit NaHCO_3 und mit Wasser und Destillieren werden 0,20 g Rohprodukt gewonnen, das nach dem IR- (zwei Carbonyl-Banden bei 1705 und $1770/\text{cm}$) sowie dem NMR-Spektrum (Integrationskurve) 60 Mol% Bromacetoxystilben und 40 Mol% Dibromdesoxybenzoin enthält. Das Verhältnis zwischen dem *cis*- und *trans*-Bromacetoxystilben im Endprodukt ist sehr ähnlich dem im Ausgangsprodukt.

³⁷ I. c.³⁰, Bd. VII, S. 286.

³⁸ I. c.³⁰, Bd. VII, S. 436.