

2 Stdn. und filtrierte anschließend das ausgefallene Phosphinoxyd-Salzgemisch ab. Die Ätherlösung wurde mit verd. Säure gewaschen und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand, in wenig Benzol gelöst, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach einem öligen Petrolätherluat konnte der Ester XV mit Petroläther/Äther 10:1 eluiert werden. Ausbeute 5 g roher Ester, der nach dem UV-Spektrum 90-proz. rein war. Aus Petroläther kristallisierte der Ester bei -50° und schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel bei 52° ; $\lambda_{\max} = 259,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 30300$) (in Methanol). IR-Spektrum s. Abbild. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.2) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.76 H 7.91

Tetradecadien-(2.4)-diin-(8.10)-säure-(1)-N-isobutylamid (I): 2 g Ester XV wurden in 10 ccm Petroläther gelöst und 10 Stdn. mit 100 ccm 10-proz. wäbr.-methanol. Kalilauge geschüttelt. Nach Abtrennen der unverseiften Anteile wurde angesäuert, ausgeäthert, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die so erhaltene krist. Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 58° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (216.2) Ber. C 77.77 H 7.46 Gef. C 77.78 H 7.61

Die rohe Säure setzte man ohne weitere Reinigung bei 0° mit 10 ccm Thionylchlorid in 10 ccm Benzol um. Die Reaktion beendete man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Thionylchlorids löste man in 20 ccm Benzol und setzte unter Kühlung mit 5 ccm Isobutylamin um. Nach dem Waschen mit Wasser wurde eingedampft, in wenig Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther/Äther 3:1 konnte ein öliger Anteil eluiert werden und mit Petroläther/Äther 1:1 das Amid I. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther 1:1 schmolzen die farblosen Kristalle bei 122° . $\lambda_{\max} = 258,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 34800$) (in Methanol). IR-Spektrum s. Abbild. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ON}$ (271.4) Ber. C 79.65 H 9.28 Gef. C 79.70 H 9.44

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (II): 35 mg Amid I wurden mit 100 mg Maleinsäure-anhydrid in 1 ccm Benzol in einem Röhrchen eingeschmolzen und 2 Stdn. auf 90° erwärmt. Nach dem Erkalten versetzte man mit etwas Petroläther, wobei das Addukt auskristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther schmolz das Addukt bei 196° .

UV-Spektrum s. Abbild. 2.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ (369.4) Ber. C 71.50 H 7.38 Gef. C 71.35 H 7.28

189. Ferdinand Bohlmann, Hansjörg Sinn, Joachim Politt und Eberhard Inhoffen: Polyacetylenverbindungen, XVII. Mitteil.¹⁾: Zur Natur der Acetylenbindung

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 10. Februar 1956)

Zur weiteren Klärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der Acetylen- und Äthylenbindung werden die Bromwasserstoff-Anlagerung, die Brom-Addition und die Hydrierung in Abhängigkeit von der Zahl der konjugierten Dreifachbindungen untersucht. Ein Überblick des vorliegenden Materials über Reaktionen der Acetylenbindung führt zu der Schlußfolgerung, daß die Elektronenstruktur der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung sich charakteristisch von der der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung unterscheiden muß. Theoretische Überlegungen und Berechnungen führen zu einer Deutung dieser zunächst überraschenden Erscheinung.

Wenn man die Reaktionsfähigkeit der Acetylen- und Äthylenbindung gegenüber den verschiedensten Agenzien vergleicht, so fällt auf, daß die Doppelbindung ganz allgemein mit elektrophilen Partnern schneller reagiert. Das

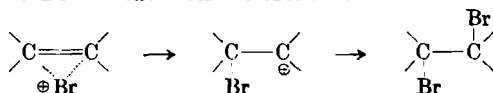
¹⁾ XVI. Mitteil. F. Bohlmann u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1276 [1956].

gilt z. B. für die Oxydationsreaktionen, die Anlagerung von Halogenwasserstoff sowie für die Halogenaddition²⁾. Das Umgekehrte gilt für die nucleophilen Reaktionen. Hier reagiert die Acetylenbindung wesentlich schneller als die Doppelbindung, die überhaupt nur dann mit Anionen oder Molekülen mit einsamen Elektronenpaaren in Reaktion tritt, wenn sie durch Mesomerie mit einer Carbonylgruppe oder einer ähnlich aktivierenden Gruppe polarisiert wird. Als Beispiel für derartige nucleophile Reaktionen seien hier die alkalische Alkoholanlagerung, die Addition von Diazomethan und die Reduktion mit naszierendem Wasserstoff angeführt. Die Geschwindigkeit der Addition nimmt bei diesen Reaktionen mit steigender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen schnell zu³⁾. Das Umgekehrte wurde bei typisch elektrophilen Reaktionen, wie z. B. der durch Säure katalysierten Wasseranlagerung an Polyine, beobachtet (vergl. Tafel 1). Es zeigt sich also, daß das Reaktionsverhalten der Acetylenbindung bei Betrachtung der betreffenden Reaktion in der Reihe der konjugierten Polyine noch klarer zum Ausdruck kommt.

Die folgenden Beispiele zeigen dies recht deutlich. Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine ist zweifellos eine elektrophile Reaktion, die jedoch wahrscheinlich über einen sog. „ π -Komplex“ verläuft. Es lagen bereits Anhaltspunkte dafür vor, aus denen hervorging, daß derartige Reaktionen bei Acetylenbindungen ebenfalls langsamer verlaufen als bei den Olefinen. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Polyinen überprüft. Dabei zeigte sich sofort, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Radikalgehalt abhängig ist. Um Störungen zu vermeiden, wurden daher alle Reaktionen unter Zusatz von Diphenylamin als „Radikalfänger“ und unter Stickstoff durchgeführt. Bei der Bromwasserstoff-Anlagerung zeigt sich die erwartete Verlangsamung der Addition beim Übergang von einfachen Acetylenverbindungen zu konjugierten; das Dimethyl-tetraacetylen reagiert auch unter energiereichen Bedingungen gar nicht mehr (vergl. Tafel 1). Zur Feststellung der Richtung der Bromwasserstoff-Addition wurde am Beispiel des Dimethyl-triacetylens das zunächst entstehende Monobromid isoliert und chromatographisch gereinigt. Das UV-Spektrum spricht für die Struktur I. Bei umgekehrter Addition würde II mit endständigem Br entstehen, eine solche Verbindung müßte jedoch langwelligere UV-Maxima zeigen.



Als weiteres Beispiel einer Reaktion, die bei den Olefinen über π -Komplexe verläuft, wurde die Brom-Addition untersucht.

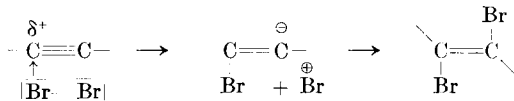


Mit der Äthylenbindung reagiert zunächst ein Bromonium-Kation. Wenn die Reaktion beim Acetylen genau so verläuft, sollte man erwarten, daß die an sich schon sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang zu kon-

²⁾ R. A. Raphael, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*, London 1955.

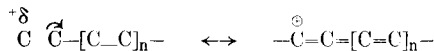
³⁾ F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, *Chem. Ber.* 88, 1017 [1955].

jugierten Polyinen noch weiter absinkt. Bei der quantitativen Untersuchung ergab sich auch hier wieder, daß jede Radikalreaktion zu vermeiden ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen. Unter Ausschluß von Licht, bei konstanter Temperatur, wird die Reaktion mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen wesentlich beschleunigt (Tafel 1). Dieses steht im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen bei elektrophiler Reaktion mit Polyinen. Daher scheint die Annahme gerechtfertigt, für die Brom-Addition an Acetylenbindungen einen anderen Mechanismus anzunehmen. Es ist naheliegend, eine nucleophile Addition eines Brom-Moleküls anzunehmen, die dann unter Elektronenverschiebung zur Bildung des Dibromids führt:

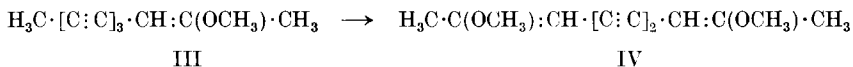


Ein derartiger Mechanismus würde mit den bisherigen Erfahrungen in Einklang stehen³⁾. Wenn man die Bromierung unter Belichtung ausführt, verläuft sie wesentlich schneller. Wie aus Tafel 1 hervorgeht, ist jetzt offenbar nur noch die Zahl der Dreifachbindungen rein statistisch von Bedeutung, wie es bei einer Radikalreaktion auch zu erwarten ist. Ganz ähnliche Verhältnisse werden bei der katalytischen Hydrierung in der Reihe der Polyine gefunden. Auch hier nimmt die Hydriergeschwindigkeit nur unwesentlich mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen zu. Dies dürfte eine weitere Stütze für den nicht ionischen Verlauf der katalytischen Hydrierung sein.

Aus dem bisher vorliegenden Material über Reaktionen an Polyinen ergibt sich, daß offenbar für die Leichtigkeit der nucleophilen Reaktion der elektropositive Charakter des endständigen Acetylen-C-Atoms verantwortlich zu machen ist, der bei zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen durch die folgende Mesomerie verstärkt wird:

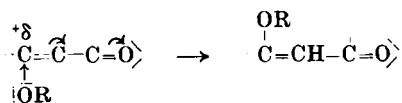


Durch eine Gruppe mit Elektronen-Donator-Eigenschaften müßte demnach die Reaktionsgeschwindigkeit bei derartigen Umsetzungen wieder herabgesetzt werden. Dieser Effekt wird schon durch eine C=C-Bindung erreicht: Die Geschwindigkeit der Methanol-Addition an Dimethyl-triacetylen ist im alkalischen Medium erheblich höher als die an den Enoläther III.



Die Anlagerung erfolgt erwartungsgemäß am anderen Ende des Moleküls, und man erhält den Dienoläther IV. Das UV-Spektrum zeigt gegenüber einem einfachen Diin-dien eine Verschiebung der Maxima um ca. 12–15 μ . Das IR-Spektrum zeigt die für einen derartigen Enoläther charakteristischen Banden³⁾.

Den umgekehrten Effekt – eine Beschleunigung der nucleophilen Reaktion durch Elektronen-Acceptoren – erreicht man z. B. durch Einführung einer CO-Gruppe.



Während einfache Acetylenverbindungen im Alkalischen nur sehr langsam unter energischen Bedingungen Alkohol anlagern, reagieren Acetylenketone sehr schnell.

Tafel 1. Verschiedene Additionsreaktionen von Polyinen
(Zeit in Min. für 25-proz. Umsetzung)

R·[C≡C] _n ·R n	NaOCH ₃ 65°	HgSO ₄ /H ⁺ 65°	Br ₂ im Dunkeln	Br ₂ im Licht	HBr i. Eisessig 100°
1	∞	–	15000	0.75	2.5
2	> 5000	21	123	0.5	12
3	260	240	27	–	57
4	10	∞	14	0.3	∞

Zur Theorie der Acetylenbindung

Wenn man das bisher vorliegende experimentelle Material überblickt, so kommt man zu der Schlußfolgerung, daß sich die Elektronenstruktur der C-C-Bindung deutlich von der der C=C-Bindung unterscheiden muß. Die bisherige Betrachtungsweise sieht für das Acetylen eine Struktur vor, die sich eng an die des Äthylens anschließt. Die σ -Bindung bildet sich aus 2 sp-Hybrids, und die Ebenen der beiden π -Orbitals stehen senkrecht aufeinander. Für das Zustandekommen von Reaktionen ungesättigter Systeme sind nun gerade die π -Elektronen verantwortlich zu machen, da sie auf Grund geringerer Bindungsfestigkeit leichter verschiebbar sind als die σ -Bindungselektronen. Man sollte also erwarten, daß beim Acetylen wegen der doppelten π -Elektronenzahl eine erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber elektrophilen Reagenzien festzustellen ist, aber gerade das Gegenteil ist der Fall. Schon durch physikalische Methoden läßt sich zeigen, daß die π -Elektronen der Acetylenbindung schwerer anregbar sind als die der Äthylenbindung. A. Walsh⁴⁾ errechnete aus den UV-Spektren von Acetylen und Äthylen im Schumann-Gebiet für das Acetylen eine um 10% höhere Ionisierungsspannung für den ersten Elektronenübergang. Von Raphael²⁾ war die größere Symmetrie des Acetylens als Ursache angegeben, während Walsh⁴⁾ den höheren s-Anteil des sp-Hybrids für diese Tatsache verantwortlich macht. Dennoch bleibt die schwere Anregbarkeit der π -Elektronen der C-C-Bindung unklar. Eine Wechselwirkung der π -Elektronenpaare ist nicht formulierbar, da nur die in der gleichen Ebene liegenden π -Elektronen miteinander in Resonanz treten können. Hinzu kommt, daß die Differenz der Bindungsenergien zwischen Äthan und Äthylen größer ist als die zwischen Äthylen und Acetylen. Der Kern des Problems ist offenbar

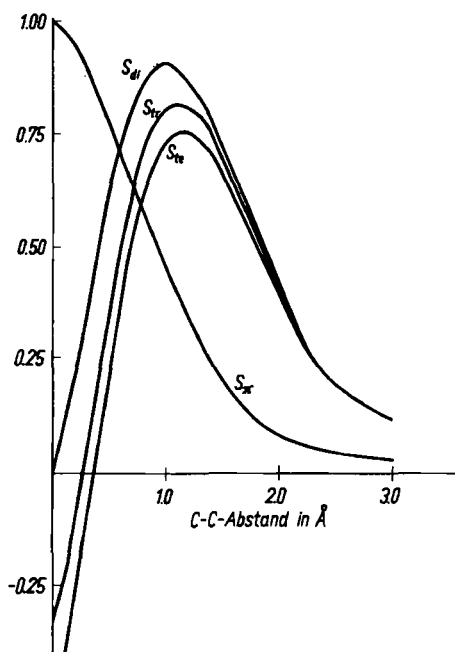
⁴⁾ Quart. Rev. (chem. Soc., London) 2, 73 [1948].

in der wirklichen Größe der Bindungsbeiträge der einzelnen bindenden Elektronenpaare zu suchen. Beim Zustandekommen einer Elektronenbindung sind zwei Effekte maßgebend, die Coulomb'sche Abstoßung der Atome sowie als bindende Komponente die Wechselwirkung der Elektronen-, „orbitals“, die in ihrer Größe durch das „Überlappungsintegral“ bestimmt wird (vergl. Abbild. 1). Die Bindungsenergie ist daher, wie von R. S. Mulliken⁵⁾ gezeigt werden konnte, eine Funktion des Überlappungsintegrals. Bei Beachtung dieser Tatsachen gelingt es, ein Näherungsverfahren zu finden, das die Berechnung der ungefähren π -Bindungsanteile beim Acetylen und beim Äthylen erlaubt⁶⁾.

Die Berechnung der Bindungsanteile wurde graphisch durchgeführt. Die dafür notwendigen Werte für die Überlappungsintegrale wurden einer Arbeit von R. S. Mulliken⁵⁾ entnommen, während für die Berechnung der Coulomb-Integrale die effektiven Kernladungszahlen von J. Slater⁷⁾ benutzt wurden.

Es ergibt sich, daß die π -Bindungsenergie der Acetylenbindung um ca. 15% höher liegt als die der Äthylenbindung, im wesentlichen bedingt durch die Verkürzung des Bindungsabstandes und die damit verbundene größere Überlappung der π -Orbitals, die schneller wächst als die der σ -Orbitals (vergl. Abbild. 1). Die Beweglichkeit der π -Elektronen ist also in der Acetylenbindung eingeschränkt, was im Einklang mit der geringen Neigung zu elektrophilen Reaktionen steht. Hinzu kommt aber sicher noch ein sterischer Faktor. Bei der Bildung eines π -Komplexes kann sich bei der Äthylenbindung der eintretende Substituent entweder in der Ebene oder senkrecht zur Ebene des π -Elektronenpaares nähern. Nur im zweiten Fall ist der

Komplex symmetrisch und entspricht daher wohl der wirklichen Struktur. Bei der $C\equiv C$ -Bindung ist ein ähnlicher symmetrischer π -Komplex nicht möglich, da die beiden Elektronenräume der π -Elektronenpaare senkrecht aufeinander stehen. Es können offenbar allenfalls noch, wenn auch schwierig, Protonen zu einem π -komplexähnlichen Gebilde angelagert werden, während



Abbild. 1. Die „Überlappungsintegrale“ bei den Kohlenstoffbindungen

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 4493 [1950].

⁶⁾ Zur Rechnung vergl. Dissertat. H. I. Sinn, Braunschweig 1956.

⁷⁾ Physic. Rev. **36**, 57 [1930].

und verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum. Das zurückbleibende braune Öl wurde in Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Äther/Petroläther 1:20 konnte der Dienoläther IV eluiert werden. Die aus Petroläther umkristallisierten farblosen Kristalle schmolzen bei 67°, $\lambda_{\text{max}} = 251, 287.5, 305.5, 325 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 37700, 18800, 23000, 18300$) (in Methanol). IR-Spektrum: C=C 2225, 2170; C=C 1623; C-C-OR 1240, 1190, 1077 cm^{-1} (in Tetrachlorkohlenstoff).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.98 H 7.43

Bei der Umsetzung von 2-Methoxy-decatriin-(4.6.8)-en-(2) (III)³ mit 0.5-proz. Methylat-Lösung bei 65° konnte festgestellt werden, daß die Halbwertszeit der Bildung des Dienoläthers IV unter diesen Bedingungen 30 Stdn. beträgt, während unter gleichen Bedingungen das Dimethyl-triacetylen in 5 Stdn. zur Hälfte in den Enoläther umgewandelt wird. Die Umsetzung wurde zeitlich durch Probenentnahme und Extinktionsmessung verfolgt.

Bromwasserstoff-Anlagerung an Polyine: Decin-(3), Dimethyl-diacetylen, Dimethyl-triacetylen und Dimethyl-tetraacetylen wurden in Eisessig gelöst und jeweils 5 mMol unter Zusatz von 10% Diphenylamin mit 15 mMol Bromwasserstoff in Eisessig, in Ampullen eingeschmolzen, auf 100° erwärmt. Der zeitliche Verlauf der Anlagerung wurde nach Volhard durch Titration der einzelnen Proben in bestimmten Zeitabständen festgestellt. Die Werte für eine 25-proz. Umsetzung sind der Tafel 1 zu entnehmen. Beim Dimethyl-tetraacetylen konnte auch in höherer Konzentration an Bromwasserstoff keine Anlagerung erzielt werden.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Dimethyl-triacetylen: Unter den gleichen Bedingungen wie oben wurden 500 mg Triin mit einem Überschuß an Bromwasserstoff 3 Stdn. auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Eingießen in Wasser mit Äther isoliert und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther konnte das Monobromid I eluiert werden. Das gelbliche Öl zeigte Maxima bei 257, 272 und 288 $\text{m}\mu$ (in Methanol).

Bromierung der Polyine: Je zwei mMol Decin-(5), Dimethyl-diacetylen, Dimethyl-triacetylen und Dimethyl-tetraacetylen wurden in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Lichtausschluß im Thermostaten bei 20° mit 2 mMol Brom in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Der Bromverbrauch wurde zeitlich durch Titration von Proben bestimmt. Aus drei Versuchen nahm man den Mittelwert für die Berechnung der 25-proz. Umsetzung. Die Werte sind aus Tafel 1 zu entnehmen.

Bromierung im Licht: Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen wie oben wurden die Substanzen in einem Quarzkolben unter Wasserkühlung mit einer 500-Watt-Lampe belichtet. Während der Probenentnahme wurde die Bestrahlung unterbrochen. Die Werte für die 25-proz. Umsetzung zeigt Tafel 1.

Katalytische Hydrierung verschiedener Polyine nebeneinander: Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) wurde zunächst allein und dann in Gegenwart von Decin-(5), Dimethyl-diacetylen oder Dimethyl-tetraacetylen mit $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{2}$ und 1 Mol. Wasserstoff mit Lindlar-Katalysator⁸) in Essigester hydriert. Nach beendeter Hydrierung extrahierte man das Diol mit Wasser und bestimmte durch Extinktionsmessung den vom Diol aufgenommenen Wasserstoff (unter Verwendung von Eichwerten, die bei der alleinigen Hydrierung des Diols gewonnen wurden). Aus der Differenz konnte die Menge des Wasserstoffs bestimmt werden, die vom zugesetzten Polyin aufgenommen wurde. Der Vergleich dieser Werte gestattete einen Rückschluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung. Die Geschwindigkeit nimmt vom Decin zum Tetraïn etwas zu (Verhältnis Decin:Tetraïn ca. 1:2).

⁸) H. Lindlar, Helv. chim. Acta **35**, 446 [1952].