

FERDINAND BOHLMANN, HUBERT SCHÖNOWSKY,  
EBERHARD INHOFFEN und GERHARD GRAU

Polyacetylenverbindungen, LII<sup>1)</sup>

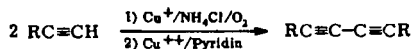
Über den Mechanismus der oxydativen Dimerisierung  
von Acetylenverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 3. Oktober 1963)

Der Mechanismus der oxydativen Dimerisierung von Acetylenverbindungen wird in Abhängigkeit von Struktur und Reaktionsbedingungen untersucht. Bei wachsender Zahl von konjugierten Dreifachbindungen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten im alkalischen Bereich größer, im sauren Bereich aber kleiner. Diese überraschende Tatsache läßt sich jedoch befriedigend durch einen Mechanismus deuten, der durch eine oxydative Cyclisierung sowie gemischte Dimerisierungen gestützt wird.

Der Mechanismus der lange bekannten Dimerisierung von Acetylenverbindungen mit freiem Acetylen-H in Gegenwart von Kupfersalzen ist bis heute nicht geklärt. Die Reaktion, die zunächst nur im sauren pH-Bereich ausgeführt worden ist<sup>2,3)</sup>, gelingt auch, wie G. EGLINTON und A. GALBRAITH<sup>4)</sup> zeigten, in Pyridinlösung mit Kupfer(II)-salzen. Beide Methoden haben für die Synthese von Polyinen große Bedeutung erlangt<sup>5)</sup>.



Die kinetische Untersuchung der ersten Reaktion erfordert ein System, in dem alle Komponenten gelöst sind. Normalerweise arbeitet man hier aber zweiphasig und sogar dreiphasig, wenn man mit Sauerstoff oxydiert. Als Oxydationsmittel kann man jedoch mit gleichem Erfolg Kupfer(II)-salze einsetzen, die wahrscheinlich in jedem Fall das eigentliche Oxydationsmittel darstellen.

Geeignet für kinetische Untersuchungen ist eine Lösung des Kupfer(I)-chlorid-Äthanolaminhydrochlorid-Komplexes in 80-proz. Methanol, worin praktisch alle Acetylenverbindungen sowie Kupfer(II)-chlorid ausreichend löslich sind. In allen Fällen werden  $\text{Cu}^{\oplus}$  und  $\text{Cu}^{2\oplus}$  in großem Überschuß verwandt. Die Reaktionslösung wird mit methanolischer Salzsäure auf pH 3 eingestellt und der Ablauf der Reaktion durch Messung der UV-Extinktion zeitlich verfolgt. Erwartungsgemäß erhält man Geraden, wenn man die Dimerisierung als Reaktion zweiter Ordnung betrachtet. Die

<sup>1)</sup> LI. Mitteil.: F. BOHLMANN und U. HINZ, Chem. Ber. 97, 520 [1964].

<sup>2)</sup> C. GLASER, Ber. dtsh. chem. Ges. 2, 422 [1869].

<sup>3)</sup> J. S. SALKIND und F. FUNDYLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 128 [1936].

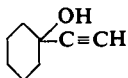
<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1959, 889.

<sup>5)</sup> F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 [1963].

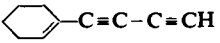
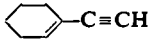
Halbwertszeiten für die Dimerisierung einer Reihe von Acetylenverbindungen in Tabelle 1 zeigen, daß die Geschwindigkeit der oxydativen Dimerisierung mit zunehmender Zahl konjugierter Dreifachbindungen rasch abnimmt.

Die Bedingungen bei der Methode von G. EGLINTON<sup>4)</sup> sind ohne weiteres für die kinetische Untersuchung geeignet. Überraschenderweise ändern sich im alkalischen Bereich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen umgekehrt wie im sauren Bereich und werden sehr viel größer (Tab. 2).

Tab. 1. Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  für die oxydative Dimerisierung von Acetylenverbindungen bei pH 3 und 20°. ( $c_{R-C\equiv CH} = 37.5 \text{ mMol/l}$ ;  $c_{Cu^{2\oplus}} = c_{Cu^{\oplus}} = 150 \text{ mMol/l}$ )

	$t_{1/2}$ (Min.)		$t_{1/2}$ (Min.)
( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡CH	85	H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -C≡CH	1000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡CH	260	H <sub>3</sub> C-CH=CH-C≡C-C≡CH	1500
( <i>p</i> )H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡CH	460	H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -C≡C-C≡CH	3700
HOCH <sub>2</sub> -CH=CH-C≡CH	510	H <sub>3</sub> C-C≡C-C≡CH	6900
	580	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-C≡CH	11 000
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-C≡C-C≡CH	30 000

Tab. 2. Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  für die oxydative Dimerisierung von Acetylenverbindungen in Pyridin. ( $c_{R-C\equiv CH} = 8 \text{ mMol/l}$ ;  $c_{Cu^{2\oplus}} = 100 \text{ mMol/l}$ ; keine Cu<sup>I</sup>-Ionen)

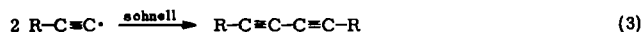
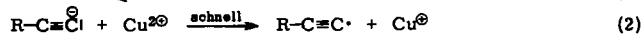
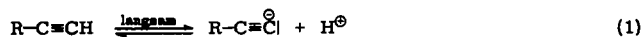
	$t_{1/2}$ (Min.)	Temp. (°C)		$t_{1/2}$ (Min.)	Temp. (°C)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-C≡CH	65	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡CH	35 000	20
				320	60
	160	0		1800	60
	2	20			
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -C≡C-C≡CH	80	20	AcOCH <sub>2</sub> -CH=CH-C≡CH	27 000	20
H <sub>3</sub> C-C≡C-C≡CH	200	20	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C≡CH	4400	60
( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡CH	660	20	[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> <span>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH=CH-C≡CH</span> <span>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH=CH-C≡CH</span> </div>	25*)	20
( <i>p</i> )H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡CH	230	60		20**)	0

\*)  $c_{R-C\equiv CH} = 1, 2, 3 \text{ mMol/l}$ ;  $c_{Cu^{2\oplus}} = 15 \text{ mMol/l}$ ; keine Cu<sup>I</sup>-Ionen.

\*\*\*) Wie unter \*), jedoch  $c_{Cu^{\oplus}} = 15 \text{ mMol/l}$ .

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich nur schwer einheitlich interpretieren und erfordern anscheinend für die beiden pH-Bereiche verschiedene Mechanismen.

A. KLEBANSKIJ und Mitarb.<sup>6)</sup> haben folgenden einheitlichen Mechanismus für die oxydative Dimerisierung postuliert:



6) J. Gen. Chem. USSR 27, 2977 [1957], C. A. 52, 8034 [1958].

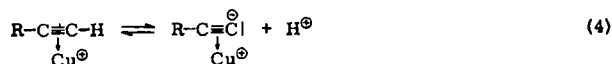
Dieses Schema ist zweifellos nicht vereinbar mit dem experimentellen Material. Wenn die Dissoziation nach (1) geschwindigkeitsbestimmend wäre, müßte sich eine Reaktion erster Ordnung ergeben, während in allen Fällen Reaktionen zweiter Ordnung gefunden werden. In Pyridinlösung wird die Geschwindigkeit allerdings, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, größer bei steigender Beweglichkeit des Acetylenwasserstoffs, während im sauren pH-Bereich paradoxerweise das Umgekehrte zuzutreffen scheint. Hier ist jedoch die Anwesenheit von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen unerläßlich. Im alkalischen Bereich ist zwar die beschleunigende Wirkung von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen deutlich zu erkennen, jedoch läuft die Reaktion auch ohne  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen ab. Ein Zusatz von  $\alpha,\alpha'$ -Bichinolyl, das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen komplex bindet, ist praktisch ohne Einfluß. Die Wirkung von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen ist beim Phenylacetylen erheblich stärker als beim Pentadiin-(1.3) (s. Tab. 3).

Tab. 3. Abhängigkeit der Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  von der  $\text{Cu}^{\oplus}$ -Konzentration (Temperatur  $20^{\circ}$ ,  $c_{\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}} = 8 \text{ mMol/l}$ ;  $c_{\text{Cu}^{\oplus}} = 100 \text{ mMol/l}$ )

	$t_{1/2}$ (Min.)	$c_{\text{Cu}^{\oplus}}$		$t_{1/2}$ (Min.)	$c_{\text{Cu}^{\oplus}}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	35000	—	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	200	—
	9000	2		90	100
	1500	8			
	50	100			

Die einzig plausible Deutung für den besonderen Effekt der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen ist eine  $\pi$ -Komplexbildung mit der Dreifachbindung. Derartige Komplexe von Metallionen mit Acetylen- und Äthylenbindungen sind oft beobachtet worden. Es liegt eine quasi-elektrophile Addition an die Dreifachbindung vor, deren Geschwindigkeit entscheidend von der Natur der Acetylenverbindung abhängen wird. Bekanntlich sind elektrophile Reaktionen an Acetylenverbindungen viel schwerer durchführbar als an Olefinen<sup>7)</sup>. Beim Übergang von Mono- zu Di- und Tri-inen nimmt die Geschwindigkeit elektrophiler Additionen stark ab<sup>7)</sup>. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch die Geschwindigkeit der Komplexbildung mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen in gleicher Weise beeinflußt wird.

Die genaue Struktur derartiger Komplexe ist nicht bekannt. Es ist jedoch einzusehen, daß in einem derartigen Komplex die Beweglichkeit des Acetylenwasserstoffs stark erhöht sein muß, so daß jetzt auch im sauren pH-Bereich die sonst kaum wahrscheinliche Dissoziation möglich wird:

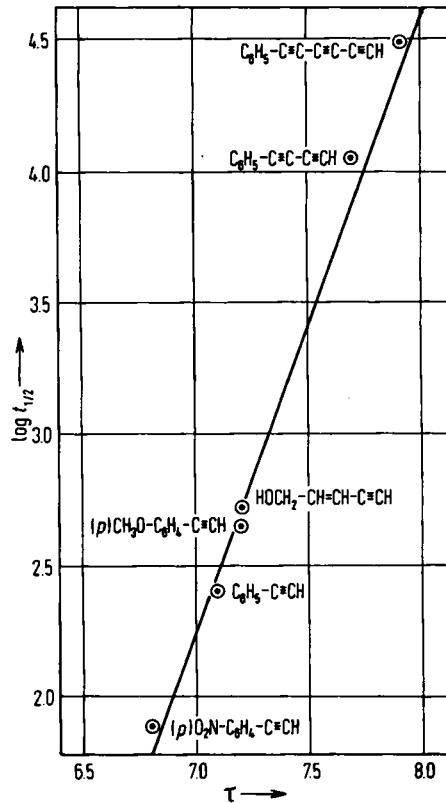


Je leichter also die Komplexbildung erfolgt, umso schneller sollte auch die oxydative Dimerisierung erfolgen, wenn man annimmt, daß die eigentliche Oxydation zuerst die Bildung der Anionen erfordert. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, sprechen die experimentellen Befunde für diese Annahme. Im *p*-Nitro-phenylacetylen ist durch die Acceptorwirkung der Nitrogruppe der Dreifachbindungscharakter am schwächsten ausgeprägt und somit die Komplexbildung am leichtesten. Im Phenylacetylen wirkt der Phenylrest auch noch als Acceptor, während im Phenyldiacetylen das Umgekehrte

7) F. BOHLMANN, Angew. Chem. 69, 82 [1957].

anzunehmen ist. Da der Phenylrest sowohl als Acceptor als auch als Donator fungieren kann, ist eine Diin-Gruppierung gegenüber dem Phenylrest als Acceptor anzusprechen. Ein gutes Maß für den Dreifachbindungsgrad der endständigen Acetylenbindung geben die NMR-Spektren. Wie aus der Abbild. zu ersehen ist, erhält man eine Gerade, wenn die Logarithmen der aus Tabelle 1 entnommenen Dimerisierungs-Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  gegen die  $\tau$ -Werte der Acetylenwasserstoffe aufgetragen werden.

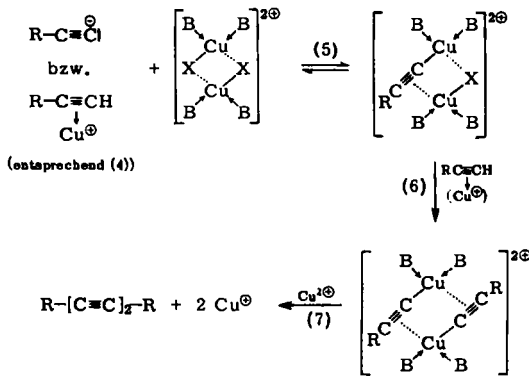
Logarithmen der Dimerisierungs-Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  (aus Tab. 1), aufgetragen gegen die  $\tau$ -Werte der Acetylenwasserstoffe (bez. auf TMS)



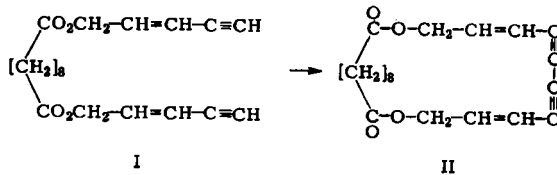
Im alkalischen pH-Bereich ist die Bildung der Anionen auch ohne Mithilfe des  $Cu^0$ -Komplexes möglich, sie wird jedoch auch hier, wie Tabelle 3 zeigt, erleichtert, und zwar stärker, wenn die Komplexbildung leicht erfolgt. Bestimmend für die Geschwindigkeit ist hier die Beweglichkeit des Acetylenwasserstoffs, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist.

Als eigentliches Oxydationsmittel fungieren  $Cu^{II}$ -Ionen, die als Aminkomplexe vorliegen müssen. Da auch bei großem Überschuß von  $Cu^{II}$ -Ionen Reaktionen zweiter Ordnung beobachtet werden, kann die Bildung von Kupferacetylenen nicht für die gefundene Reaktionsordnung verantwortlich gemacht werden. Es muß ein Reaktions-schritt vorhanden sein, an dem zwei Acetylenverbindungen beteiligt sind. Folgendes Schema wäre mit den gefundenen Tatsachen vereinbar. In einem vorgelagerten Gleich-

gewicht (5) entsteht das eventuell als Di-Kupfer-Komplex<sup>8)</sup> vorliegende Cu<sup>I</sup>-Acetylid, das im folgenden Reaktionsschritt (6) mit einem zweiten Molekül Acetylenverbindung einen neuen Komplex liefert, der nach (7) abreagiert:



Im sauren pH-Bereich dürfte die Bildung des Kupfer-acetylids nur über den Cu<sup>I</sup>-Komplex entsprechend (4) ablaufen, der im übrigen nach dem gleichen Schema weiterreagiert. Durch die erhöhte Acidität des Kupfer-Komplexes wird das Gleichgewicht ebenso wie durch Erhöhung der Cu<sup>2+</sup>-Konzentration auf die rechte Seite verschoben. Wenn die angeführten Reaktionsschritte zutreffen, ist zu erwarten, daß die Reaktion einer Verbindung mit zwei Acetylengruppen, die durch eine genügend lange Kette voneinander getrennt sind, um einen Ringschluß zu ermöglichen, bei den angewandten Reaktionsbedingungen als Reaktion erster Ordnung abläuft, da (6) jetzt zu einer innermolekularen Reaktion wird. Eine geeignete Verbindung dafür ist der Sebacin-säure-dipenteninolester (I). Wie man am Modell erkennen kann, ist der Ringschluß sterisch ohne weiteres möglich:



Tatsächlich erhält man in einer Reaktion erster Ordnung das monomere cyclische En-diin-en II in guter Ausbeute. Die Halbwertszeit ist bei großem Überschuß an Cu<sup>II</sup>- und Cu<sup>I</sup>-Ionen in Pyridin unabhängig von der Konzentration des Di-ins. Aus dem gleichen Grunde ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit viel größer als bei einem normalen En-in, was die Annahme bestätigt, daß die Reaktion (5) unter den gewählten Bedingungen nicht in die Reaktionsordnung eingeht. Diese Befunde erklären die relativ glatt verlaufenden Ringschlüsse nach diesem Schema (vgl. l. c.<sup>9)</sup>) bei Ver-

<sup>8)</sup> Derartige Di-Kupfer-Komplexe sind bekannt, weiterhin nehmen E. M. KOSOWER und G. S. WU (*J. org. Chemistry* **28**, 633 [1963]) bei der Chlorierung von ungesättigten Ketonen in Gegenwart von Kupfersalzen derartige Di-Kupfer-Komplexe an.

<sup>9)</sup> F. SONDHEIMER und Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4178 [1956]; **83**, 1259, 1675, 1682, 1686 [1961]; G. EGLINTON und Mitarbb., *Chem. and Ind.* **1956**, 737; **1960**, 559.

dünnungen, die bei anderen Reaktionen nicht ausreichen, um in guter Ausbeute die innermolekulare Reaktion in den Vordergrund treten zu lassen. Auffallend ist dabei, daß auch bei steigender Konzentration keine Dimerisierung auftritt.

Eine weitere Stütze für den angenommenen Mechanismus ist das Ergebnis der gemischten oxydativen Dimerisierung. Bei Annahme von radikalischen Zwischenstufen sollte ein einmal gebildetes Acetylenradikal nicht sehr selektiv mit einer zweiten Acetylenverbindung reagieren. Die Umsetzung von Phenylacetylen mit Penteninol zeigt jedoch, daß man in Pyridinlösung nur etwa 0.3% des gemischten Kupplungsproduktes erhält, was entsprechend der sehr viel größeren Reaktivität des Phenylacetylen nach dem angenommenen Schema zu erwarten ist (s. Tab. 4). Bei Substanzen, die in ihrer Reaktivität ähnlich sind, erhält man daher höhere Anteile an unsymmetrischen Verbindungen.

Tab. 4. Ausbeuten bei der gemischten Dimerisierung in Pyridin

Komponenten	% AA	% AB	% BB
A $C_6H_5-[C\equiv C]_2H$ B $HOCH_2-CH=CH-C\equiv CH$	99.6	0.3	0.1
A $C_6H_5-C\equiv CH$ B $HOCH_2-CH=CH-C\equiv CH$	51	38.5	10.5

Viele Einzelheiten bleiben noch ungeklärt. So ist z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Medium auch von der Aminkonzentration stark abhängig. Offensichtlich ist ein bestimmter  $Cu^{II}$ -Aminkomplex für die Reaktion notwendig. Die Komplexe werden erst mit einem relativ großen Aminüberschuß gebildet. Die Natur desamins ist hierbei ebenfalls von Bedeutung. Wie kürzlich gezeigt wurde<sup>10)</sup>, ist das Tetramethyläthylendiamin besonders geeignet, bedingt durch die größere Stabilität des entsprechenden Komplexes. Während man in Gegenwart von Pyridin erst in praktisch reiner Base die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, ist dieser Punkt beim Tetramethyläthylendiamin schon bei etwa 5 bis 10 Teilen Amin auf ein Teil Kupfer(II)-salz zu beobachten. In substituierten Pyridinen findet man eben falls Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, die offenbar mit der Komplexstabilität parallel gehen. Die Geschwindigkeiten der Dimerisierung von Phenylacetylen verhalten sich unter sonst gleichen Bedingungen wie 40 : 7 : 1 in Pyridin,  $\alpha$ -Picolin und 2.6-Lutidin.

Auch die Bildung der Vinylacetylene aus monosubstituierten Acetylenen und die entsprechende Blausäureaddition durch  $Cu^{\oplus}$ -Katalyse dürfte in ähnlicher Weise zu deuten sein. Eine Parallele zur oxydativen Dimerisierung ist die Bildung von Dicyan bei der Umsetzung von Cyanidionen mit  $Cu^{II}$ -Salzen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN sei für die Unterstützung der Arbeit vielmals gedankt.

<sup>10)</sup> A. S. HAY, J. org. Chemistry 27, 3320 [1962].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DKI in Äther und die NMR-Spektren im Varian A 60 in  $\text{CCl}_4$  gemessen (innerer Standard TMS). Die Acetylenverbindungen wurden nach bekannten Methoden dargestellt und durch Destillation oder Chromatographie gereinigt.

*Oxydative Dimerisierungen bei pH 3 mit Kupfer(I)-/Kupfer(II)-chlorid:* Für die kinetische Untersuchung der Reaktionen benutzte man frisch dargestellte Lösungen. 50 ccm der Reagenzlösung (80-proz. Methanol), die 750 mg *Kupfer(I)-chlorid*, 1010 mg *Kupfer(II)-chlorid* (beide 150 mMol/l) und 4.5 g Äthanolamin enthielten, stellte man mit methanol. Salzsäure auf pH 3 ein, versetzte unter Stickstoff bei 20° mit der zu untersuchenden *Acetylenverbindung* (entspr. 37.5 mMol/l) und verfolgte die Reaktion durch Entnahme von Proben in bestimmten Zeitabständen. Jede Probe wurde nach Zusatz von verd. Schwefelsäure ausgeäthert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die Konzentration des dimerisierten Anteils wurde aus der UV-Extinktion errechnet. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die eingesetzten Acetylenverbindungen extrem gereinigt sein. In allen Fällen konnten so die Werte einwandfrei reproduziert werden. Schwierigkeiten ergaben sich bei der Messung mit Phenyltriacetylen, das bei den langen Reaktionszeiten stets teilweise polymerisiert. Bei den einfachen, nicht konjugierten Monoacetylenen erfolgte die Bestimmung der Dimerisierungsprodukte gravimetrisch, da die UV-Extinktionen der Di-ine zu niedrig sind und durch Spuren von Eninen stark verfälscht werden können.

*Oxydative Dimerisierung in Pyridin/Methanol mit Kupfer(II)-acetat:* Zu 0.8 mMol *Acetylenverbindung* in 56 ccm Methanol gab man unter Stickstoff 44 ccm einer Lösung von 10 mMol *Kupfer(II)-acetat* in gleichen Teilen Pyridin und Wasser. Der Reaktionsverlauf wurde wie oben verfolgt. Alle Variationen (Zusatz von Kupfer(I)-chlorid usw.) wurden analog durchgeführt.

*1.12-Dioxa-cyclodocosan-dien-(14.20)-diin-(16.18)-dion-(2.11) (II):* Das *Sebacinsäure-dichlorid* wurde in Benzol unter Zusatz von Pyridin mit *Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)* umgesetzt. Nach Neutralwaschen der Benzollösung wurde i. Vak. eingedampft und das Reaktionsprodukt chromatographisch gereinigt. Farblose Kristalle von *I* aus Äther/Petroläther, Schmp. 35°. Die Substanz wird im Licht rot. IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  3300, 2120;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1740/cm.

0.3 mMol *I* gab man zu 1 g *Kupferacetat* in 100 ccm Pyridin. Nach 1 Stde. versetzte man mit Wasser und extrahierte mit Äther. Der neutralgewaschene Extrakt wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus Tetrahydrofuran, Schmp. 200°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  317, 297, 280, 265 m $\mu$  ( $\epsilon = 17000, 20000, 14000, 8000$ ); IR-Spektrum:  $\text{C}\equiv\text{C}$  2230;  $\text{CO}_2\text{R}$  1740; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$  3050, 1640, 950/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (328.4) Ber. C 73.20 H 7.32 Gef. C 72.88 H 7.22

---