

Peter Boldt, Albrecht Ludwig und Hans Miltzer

Zum Mechanismus der tert.-Alkylierung von Acetylaceton¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 21. Oktober 1969)



ms-tert.-Butyl-acetylaceton (I) wird durch starke Säuren in Acetylaceton und tert.-Butyl-Kation gespalten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist eine Reaktion 1. Ordnung. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_1 steigt linear mit wachsenden $-H_0$ -Werten. Daraus folgt, daß die Alkylierung von Acetylaceton mit tert.-Butylperchlorat über einen Angriff des tert.-Butyl-Kations auf das Acetylaceton-Enol abläuft.

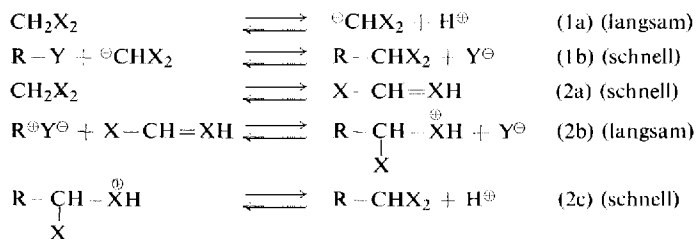
On the Mechanism of the *tert*-Alkylation of Acetylacetone

ms-*tert*-Butylacetylacetone (I) is cleaved by strong acids to give the *tert*-butyl cation and acetylacetone. The rate determining step is a first order process. The logarithm of the rate constant k_1 shows linear growth with increasing $-H_0$ values. From this it is concluded that alkylation of acetylacetone with *tert*-butyl perchlorate proceeds by the attack of *tert*-butyl cation on the acetylacetone enol.



CH-acide Verbindungen lassen sich durch Umsetzung mit Tropylium-³⁾, Triphenylmethyl-⁴⁾ und tert.-Alkyl-Kationen²⁾ am Kohlenstoff substituieren. Während im Bereich geringer Aciditäten (pH 1–3) ebenso wie bei der Bromierung⁵⁾ das Enolat-Anion der CH-aciden Verbindung das reaktive Substrat und damit die Bildung des Enolat-Ions (Gleichung (1a)) geschwindigkeitsbestimmend ist⁶⁾ (Mechanismus (1)), wurde für acidere Medien Angriff

Schema 1



¹⁾ 2. Mitteil. über tert.-Alkylierungen CH-acider Verbindungen, I. Mitteil.: J. c. ²⁾

²⁾ P. Boldt, H. Miltzer, W. Thielecke und L. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **718**, 101 (1968).

³⁾ K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5461 (1959).

⁴⁾ S. Patai, S. Dayagi und R. Friedlander, J. chem. Soc. [London] **1962**, 723 und dort zit. Literatur.

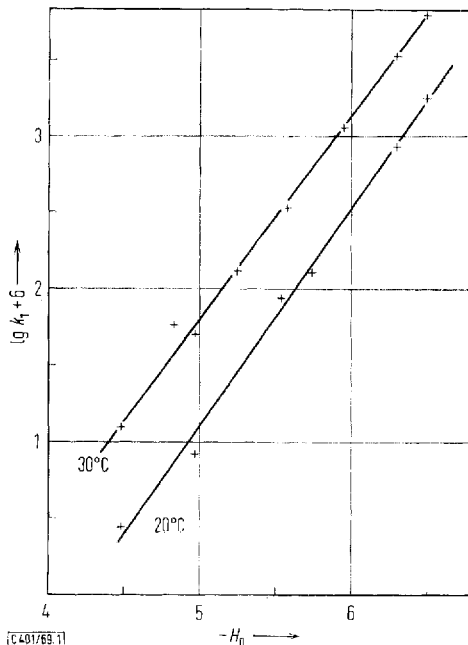
⁵⁾ H. Schmid, Mh. Chem. **99**, 194 (1968).

⁶⁾ Für die Tropylierung von Malonsäure und Acetessigsäure-äthylester gezeigt von M. E. Vol'pin, I. S. Achrem, E. A. Terent'eva und D. N. Kursanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR., Abt. chem. Wiss. **1963**, 802, C. **1967**, Nr. 26–0969.

des Kations auf die Enolform der CH-aciden Verbindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen (für $R^{\oplus} = \text{Tropylum}$)³⁾ bzw. wahrscheinlich gemacht (für $R^{\oplus} = \text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$)⁷⁾ (Gleichung (2b), Mechanismus (2)).

Die Tatsache, daß *ms*-tert.-Butyl-acetylaceton unter den Bedingungen der Darstellung (in Nitromethan mit 2 Mol 70proz. Perchlorsäure pro Mol CH-acider Verbindung) bereits gespalten wird, ist ein erster Hinweis auf die Beteiligung von Mechanismus (2) bei der tert.-Butylierung von Acetylaceton mit tert.-Butylperchlorat, denn Gleichgewicht (1b) ($\text{RY} = \text{tert.-Butylperchlorat}$, $\text{X} = \text{COCH}_3$) müßte praktisch vollständig auf der rechten Seite liegen.

Versuche, zur Bestätigung von Mechanismus (2) die Kinetik der Umsetzung von tert.-Butylperchlorat mit Acetylaceton in Nitromethan/Perchlorsäure zu messen, scheiterten an der großen Zersetzlichkeit des tert.-Butylperchlorates. Wir untersuchten daher die Kinetik der Spaltungsreaktion in 60–75proz. Schwefelsäure, da in diesem Medium bei den verwendeten Konzentrationen an tert.-Butylacetylaceton das tert.-Butyl-Kation und Acetylaceton hinreichend stabil sind und die Spaltungsreaktion gut UV-spektroskopisch zu verfolgen ist. Das zur Konzentrationsbestimmung herangezogene Absorptionsmaximum des Acetylacetons (286 nm) und seine Beständigkeit in stark sauren Lösungen wird auf das Vorliegen der protonierten Enolform in stark sauren Medien zurückgeführt⁸⁾. Die Absorption des *ms*-tert.-



Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_1 [sec^{-1}] vom H_0 -Wert für die Spaltung von *ms*-tert.-Butyl-acetylaceton bei 20 und 30°

⁷⁾ S. Patai und S. Dayagi, J. chem. Soc. [London] 1962, 726.

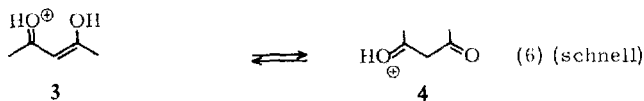
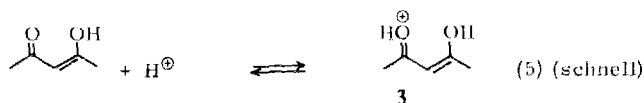
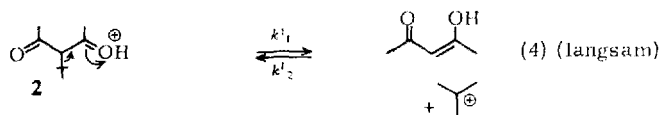
⁸⁾ B. Eistert, E. Merkel und W. Reiss, Chem. Ber. 87, 1513 (1954).

Butyl-acetylacetons (ϵ_{\max} (293 nm) ~ 135 in 52proz. Schwefelsäure/Methanol 4:1) konnte vernachlässigt werden. Offenbar ist es aus sterischen Gründen nicht mehr in der Lage zu enolisieren⁹⁾.

Wie wir fanden, läuft die Abspaltung des tert.-Butylrestes aus tert.-Butylacetylaceton nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ab. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_1 ist ferner eine lineare Funktion des H_0 -Wertes (Abbild.). Die Steigung der Geraden beträgt für 20° 1.42 ± 0.05 und für 30° 1.33 ± 0.03 . Die Abweichung von der Steigung 1 wird verursacht durch die Änderung der Aktivitätskoeffizienten der H_0 -Indikatoren, ihrer konjugierten Säuren, von 1, 2 und des Übergangszustandes des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (s. Anhang). Außerdem ist es möglich, daß die wahre monomolekulare Fragmentierungsgeschwindigkeit k'_1 (Schema 2) etwas vom H_0 -Wert abhängt.

Diese Befunde zeigen, daß die tert.-Butylgruppe aus der konjugierten Säure des tert.-Butylacetylacetons (2) in einem monomolekularen (oder pseudomonomolekularen) Reaktionsschritt abgespalten werden muß¹⁰⁾. Demnach dürfte die Reaktion entsprechend Schema 2 ablaufen:

Schema 2*)



† = C(CH₃)₃

* Analog zu k_1 und k'_1 wurde die wahre bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion (4) als k'_2 , die Bruttogeschwindigkeitskonstante (s. S. 1315) als k_2 bezeichnet.

Gleichgewicht (3) stellt sich rasch ein, die Konzentration an 2 hängt vom H_0 -Wert ab. Heterolytische Fragmentierung¹²⁾ von 2 führt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt zum tert.-Butyl-Kation und dem Enol des Acetylacetons, dessen rasche

⁹⁾ NMR-Spektroskopisch ließ sich in Tetrachlorkohlenstoff im Gegensatz zum Acetylaceton keine Enolform nachweisen.

¹⁰⁾ Es wäre denkbar, daß Abspaltung der tert.-Butylgruppe aus zweifach protoniertem 1 vorliegt oder beteiligt ist. Doppelprotonierungen von 1,3-Diketonen finden jedoch erst in sehr viel stärkeren Säuren in meßbarem Umfang statt¹¹⁾.

¹¹⁾ G. A. Olah und M. Calin, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4672 (1968).

¹²⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1 (1967).

Protonierung **3** gibt **3** steht mit der protonierten Ketoform des Acetylacetons (**4**, Gleichung (6)) und **4** mit Acetylaceton im Gleichgewicht⁸⁾. Auch Gleichgewicht (6) muß sich sehr schnell einstellen, denn die Geschwindigkeitskonstante der Enolisierung von Acetylaceton beträgt bereits in Wasser: $k = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ [sec}^{-1}\text{]}^{13)}$.

In starker Schwefelsäure ($-H_0 > 6$) findet praktisch vollständige Spaltung von **1** statt, während bei kleineren $-H_0$ -Werten die Gleichgewichtskonzentration an **1** noch ermittelt werden konnte. Der zeitliche Verlauf der Spaltungsreaktion wurde dementsprechend im Bereich $-H_0 < 6$ gut durch ein Zeitgesetz beschrieben mit einer Hinreaktion erster Ordnung und einer Rückreaktion zweiter Ordnung¹⁴⁾.

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität und in Analogie zu den Befunden und Folgerungen bei der Tertiarylierung CH-acider Verbindungen⁷⁾ sollte demnach in stark saurem Medium die tert.-Butylierung des Acetylacetons durch Angriff des tert.-Butyl-Kations auf das Acetylaceton-Enol stattfinden (Schema 1, Gleichung (2b)), wobei diese Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der tert.-Butylierung darstellt. Die bimolekularen Brutto-Geschwindigkeitskonstanten k_2 (Schema 2) sowie $K = k_1/k_2$ wurden berechnet¹⁴⁾ (Tab. 2). Für $H_0 = -5.58$ ist z. B. $k_2 = 3 \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$ und $K = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ [Mol/l]}$.

Durch Extrapolation von $\lg k_1$ auf $H_0 = 0$ erhält man näherungsweise $\lg k_1 = \lg k'_1/K_{SH}^{(9)}$ (s. Anhang). Doch kann damit die wahre monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k'_1 der Fragmentierung von **2** nicht ermittelt werden, da der pK_a -Wert des tert.-Butylacetylacetons (**1**) ($-\lg K_{SH}^{(9)}$) nicht bekannt ist und wegen der leichten Spaltbarkeit von **1** mit starken Säuren nicht bestimmt werden konnte. Für einen angenommenen pK_a -Wert von -6 ¹⁵⁾ errechnet sich k'_1 bei 20° zu $1.0 \cdot 10^6 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ und bei 30° zu $1.4 \cdot 10^7 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$.

Die Arbeit wurde gefördert mit Forschungsmitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, des *Landes Niedersachsen* und des *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Dipl.-Chem. *K. Wilhelm* danken wir für die Aufstellung von Rechenprogrammen und Herrn Dr. *H. Schäfer* für anregende Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Bestimmung der H_0 -Werte: Die Konzentration der durch Verdünnen von konz. Schwefelsäure (p. a. Merck) gewonnenen Schwefelsäure wurde durch Dichtemessung bestimmt. Als Indikatoren zur Bestimmung der H_0 -Werte wurden chromatographisch einheitliches und i. Hochvak. sublimiertes 2,4-Dinitro-anilin (pK -Wert nach *Jorgenson* und *Hartter*¹⁸⁾) und 2,6-Dinitro-anilin (pK -Wert nach *Paul* und *Long*¹⁹⁾) verwendet.

Reagentien: *ms*-tert.-Butyl-acetylaceton (**1**) und Acetylaceton wurden gaschromatographisch gereinigt. Zur Messung des Extinktionskoeffizienten und der Zersetzungsgeschwindigkeit des Acetylacetons und für die kinetischen Messungen an tert.-Butylacetylaceton

¹³⁾ *R. G. Pearson* und *R. L. Dillon*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2439 (1953).

¹⁴⁾ *A. A. Frost* und *R. G. Pearson*, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktion*, S. 174, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

¹⁵⁾ Acetophenon weist einen pK_a -Wert von -6.03 auf¹⁶⁾. Für die Ketoform des Acetylacetons wurde ein Wert von -6.1 angegeben¹⁷⁾, s. dazu jedoch l. c.⁸⁾

¹⁶⁾ *L. A. Flexser*, *L. P. Hammett* und *A. Dingwall*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2103 (1935).

¹⁷⁾ *G. Schwarzenbach* und *Ch. Wittwer*, *Helv. chim. Acta* **30**, 659 (1947).

¹⁸⁾ *M. J. Jorgenson* und *D. R. Hartter*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 878 (1963).

¹⁹⁾ *M. A. Paul* und *F. A. Long*, *Chem. Reviews* **57**, 1 (1957).

wurden gewogene Mengen von Lösungen beider Verbindungen in Essigsäure (zur Spektroskopie) zur verdünnten Schwefelsäure gefügt. Der Gehalt an Essigsäure in den Meßlösungen lag dabei stets unter 0.5%.

Spaltung von ms-tert.-Butyl-acetylaceton (I): Die Reaktion wurde durch Bestimmung der Konzentration des Acetylacetons verfolgt (Messung der Extinktion bei 286 nm, UV-Spektrometer PMQ 2, C. Zeiss, mit thermostatisierten Küvetten). Die Anfangskonzentrationen an **I** lagen unter $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Sie wurden in der Regel so gewählt, daß die Extinktionen nach Erreichen des Gleichgewichtes bei 0.1 – 1.0 lagen.

Zur Errechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Meßwerte bis mindestens 80% Umsatz herangezogen. Die Reaktionen wurden isotherm bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt (Dauer in 74.5proz. Schwefelsäure bei 30° ca. 12 Min., in 59.7proz. Schwefelsäure bei 20° ca. 50 Stdn.). Die Gleichgewichtskonzentrationen an Acetylaceton wurden von 64% Schwefelsäure abwärts anhand Tab. I korrigiert. Für die Messungen

Tab. I. H_0 -Werte (25° 20⁰) sowie molare Extinktion²¹⁾ (ϵ für $\lambda_{\max} = 286$ nm) und Zersetzungsgeschwindigkeit²²⁾ (k [sec⁻¹]) von Acetylaceton in verdünnter Schwefelsäure

Gew.-% H ₂ SO ₄	--H ₀	ϵ	$k \cdot 10^6$ 20°	$k \cdot 10^6$ 30°
59.68	4.48	9340 ± 30	2.7	3.2
62.40	4.83	11870 ± 130	—	—
64.00	4.97	14000 ± 200	2.1	—
65.56	5.25	15780 ± 160	—	1.9
67.53	5.54	16590 ± 80	—	—
68.44	5.58	17900 ± 200	—	—
69.09	—	18650 ± 270	—	1.3
69.15	5.74	—	—	—
70.74	5.95	19500 ± 200	—	1.0
73.14	6.30	20550 ± 190	—	0.7
74.51	6.50	20880 ± 170	—	0.4
80.00	—	21750 ± 550	—	—

in 74.51 und 73.14proz. Schwefelsäure konnte wegen der geringen Gleichgewichtskonzentration an **I** die Rückreaktion rechnerisch vernachlässigt werden. $k_1 \cdot \frac{2a - x_{\infty}}{x_{\infty}}$ wurde graphisch aus der Steigung der Geraden ermittelt, die sich beim Auftragen von $\ln \frac{a x_{\infty} + x (a - x_{\infty})}{a (x_{\infty} - x)}$ gegen die Zeit ergaben¹⁴⁾ (a = Anfangskonzentration an tert.-Butylacetylaceton, x_{∞} = Gleichgewichtskonzentration an Acetylaceton, x = Konzentration des Acetylacetons zur Zeit t). Der mittlere Fehler von k_1 wurde aus 3–5 Einzelmessungen ermittelt. Der hohe Fehler bei kleinen k_1 -Werten dürfte auf die nur näherungsweise durchführbare Korrektur der Acetylaceton-Konzentration im Hinblick auf dessen Zersetzung zurückzuführen sein.

Die Steigung der Geraden in der Abbild. wurde durch Ausgleichsrechnung für Messungen mit ungleichen Intervallen gewonnen²³⁾.

20) Die Werte für 20° und 30° stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

21) Das Lambert-Beer-Gesetz erwies sich als gültig (geprüft im Bereich 60–70proz. Schwefelsäure).

22) Da auch nach längerer Zeit nur geringe Zersetzung des Acetylacetons stattfindet, wurde der Einfachheit halber eine Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung errechnet.

23) W. H. Westphal, Physikalisches Praktikum, S. 17, F. Vieweg, Braunschweig 1963.

Der geschätzte Fehler der Einzelbestimmung von $k_2 = k_1 \frac{a-x_\infty^{14)}}{x_\infty^2}$ und K beträgt mindestens 40%, da $a-x_\infty$ sehr klein ist und damit in der Größenordnung des Meßfehlers von x_∞ ($1-2\%$) liegt. Für den Bereich unterhalb $H_0 = -5.6$ kann k_2 wegen der zu geringen Gleichgewichtskonzentrationen an **1** nicht mehr angegeben werden.

Tab. 2. Spaltung von *ms*-tert.-Butyl-acetylaceton (**1**) in Schwefelsäure. Geschwindigkeitskonstante k_1 . Daraus berechnet¹⁴⁾ k_2 und $K = k_1/k_2$

$-H_0$	k_1 [sec ⁻¹] · 10 ⁵	k_2 [l/Mol·sec]	K [Mol/l]
30°			
4.48	1.25 ± 0.13	0.4	3.4 · 10 ⁻⁵
4.83	5.75 ± 1.05	1.3	4.0 · 10 ⁻⁵
4.97	5.00 ± 0.25	1.7	7.7 · 10 ⁻⁵
5.25	13.0 ± 0.6	2.5	1.6 · 10 ⁻⁴
5.58	33.5 ± 3.7	3.0	3.9 · 10 ⁻⁴
5.95	113 ± 1		
6.30	336 ± 3		
6.50	623 ± 7		
20°			
4.48	0.277 ± 0.057		
4.97	0.827 ± 0.057		
5.54	8.70 ± 0.75		
5.74	12.75 ± 0.57		
6.30	85.5 ± 4.7		
6.50	177.8 ± 1.9		

Durch gaschromatographischen Nachweis der berechneten Menge tert.-Butylalkohol nach Neutralisieren der Reaktionsgemische und anhand des Fehlens von Peaks mit der Retentionszeit von Di- und Triisobutylen wurde sichergestellt, daß während der Messungen keine Zersetzung oder Polymerisation der tert.-Butyl-Kationen stattgefunden hatte.

Eine $6 \cdot 10^{-2}$ *m* Lösung von tert.-Butylalkohol in 60proz. Schwefelsäure wies auch nach 24 Stdn. nur sehr geringe Absorption im Bereich von 300 nm auf (λ_{\max} 293 nm, $\epsilon = 12.5$). Bei 300 nm bildet sich in konz. Schwefelsäure ein starkes Absorptionsmaximum, das auf die Entstehung von Cyclopentenyl-Kationen zurückgeführt wurde²⁴⁾.

Anhang

Die Beziehung zwischen der beobachteten monomolekularen Geschwindigkeitskonstante k_1 und der wahren Fragmentierungsgeschwindigkeit k'_1 von **2** lautet²⁵⁾:

$$\lg k_1 = \lg k'_1 - H_0 + \lg \frac{f_{\text{BH}^{\oplus}} \cdot f_{\text{S}}}{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{‡}}} - \lg K_{\text{SH}^{\oplus}} - \lg \left(1 + \frac{h_0}{K_{\text{SH}^{\oplus}}} \frac{f_{\text{BH}^{\oplus}} \cdot f_{\text{S}}}{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{SH}^{\oplus}}} \right),$$

wenn f die Aktivitätskoeffizienten des Hammett-Indikators (**B**) bzw. der konjugierten Säure (BH^{\oplus}), von **1** (**S**), **2** (SH^{\oplus}) und des Übergangszustandes der Fragmentierung von **2** (‡) sind und $K_{\text{SH}^{\oplus}}$ die Dissoziationskonstante von **2**. Wie die Messungen zeigen (Abbild.), ist der Ausdruck

$$\lg \frac{f_{\text{BH}^{\oplus}} \cdot f_{\text{S}}}{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{‡}}} - \lg \left(1 + \frac{h_0}{K_{\text{SH}^{\oplus}}} \frac{f_{\text{BH}^{\oplus}} \cdot f_{\text{S}}}{f_{\text{B}} \cdot f_{\text{SH}^{\oplus}}} \right)$$

zumindest annähernd eine lineare Funktion von H_0 . Er verursacht die Abweichung der Geraden in der Abbild. von der Steigung 1. Für $H_0 = 0$ erhält man daher

$$\lg k_1 = \lg k'_1 - \lg K_{\text{SH}^{\oplus}}.$$

²⁴⁾ N. C. Deno, D. B. Boyd, J. D. Hodge, C. U. Pittmann jr. und J. O. Turner, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1745 (1964).

²⁵⁾ F. A. Long und M. A. Paul, Chem. Reviews **57**, 935 (1957), Gleichung (8a). [401/69]