

Willy Hartmann

## Zum Mechanismus der photosensibilisierten Addition von Maleinsäureanhydrid an terminale Alkine

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen

(Eingegangen am 3. Juni 1971)

In einer kinetischen Studie der zu Bicyclopropyl-(4) und Cyclobuten-Derivaten (5) führenden photosensibilisierten Addition von Maleinsäureanhydrid (MA) an Acetylen bzw. Propin wird bei geringen Umsätzen eine lineare Abhängigkeit des Verhältnisses 5:4 von der reziproken MA-Konzentration gefunden. Extrapolation auf unendliche MA-Konzentration führt zu dem Schluß, daß beide Anlagerungen in ihrem Primärschritt *trans*-stereospezifisch verlaufen. Die möglichen Gründe für die ausschließliche Bildung von 5 bei der Addition von MA an Butin-(1) und einige höhere Homologe werden diskutiert.

### On the Mechanism of the Photosensitized Addition of Maleic Anhydride to Terminal Alkynes

In a kinetic study of the photosensitized addition of maleic anhydride (MA) to acetylene and propyne leading to bicyclopropyl derivatives (4) as well as to cyclobutenes (5) the ratio 5:4 is shown to depend linearly on the reciprocal MA-concentration at low conversions. Extrapolation to infinite MA-concentration leads to the conclusion that the primary step in both reactions is *trans*-stereospecific. The possible reasons for the exclusive formation of 5 in the addition of MA to 1-butyne and some of its higher homologues are discussed.

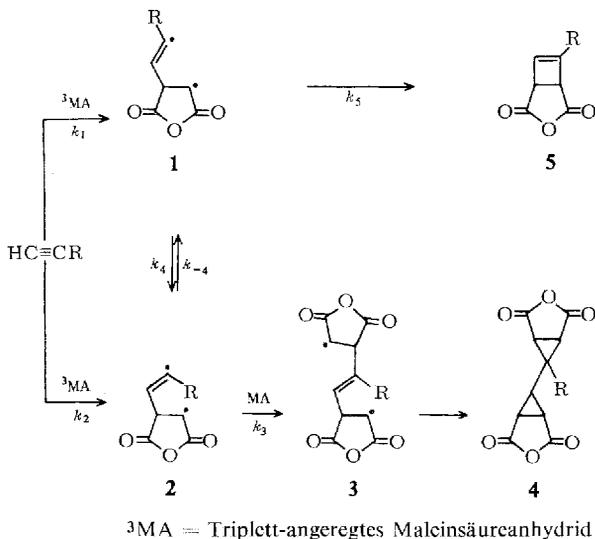
Die photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid (MA) an terminale Alkine führt in der Regel zu Cyclobutenderivaten<sup>1)</sup>. Ausnahmen sind die Reaktionen von MA mit Acetylen und Propin, bei denen in Abhängigkeit von der Temperatur und der MA-Konzentration sowohl Cyclobuten- als auch Bicyclopropyl-Derivate entstehen<sup>1-3)</sup>. Zur Deutung dieser Befunde wurde der nachstehende Mechanismus formuliert<sup>1)</sup>.

Hieraus folgt für die Produktverteilung eine Abhängigkeit von der Stereochemie des ersten Additionsschrittes ( $k_1$  und  $k_2$ ) sowie von den relativen Geschwindigkeiten der Inversion  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  ( $k_4$  und  $k_{-4}$ ), der zu  $\mathbf{3}$  führenden Addition von  $\mathbf{2}$  an MA ( $k_3$ ) und der Termination von  $\mathbf{1}$  zu  $\mathbf{5}$  ( $k_5$ ). Die ausschließliche Bildung von  $\mathbf{5}$  bei der Anlagerung von  $^3\text{MA}$  an Butin-(1) und einige höhere Homologe<sup>1)</sup> kann somit mehrere Gründe haben. In der Hoffnung, Näheres über die entscheidende(n) Ursache(n) zu erfahren, haben wir uns mit der Kinetik der photosensibilisierten Addition von MA an Acetylen und Propin beschäftigt und speziell die Abhängigkeit des Cyclobuten/Bicyclopropyl-Verhältnisses  $\mathbf{5} : \mathbf{4}$  von der MA-Konzentration eingehender untersucht.

<sup>1)</sup> W. Hartmann, Chem. Ber. 102, 3974 (1969).

<sup>2)</sup> G. Koltzenburg, P. G. Fuss und J. Leitch, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3409.

<sup>3)</sup> P. G. Fuss, Dissertation, Univ. Bonn 1967.



Dem formulierten Mechanismus entsprechend gilt:

$$\frac{d[5]}{d[4]} = \frac{k_5 [1]}{k_3 [2] [\text{MA}]} \quad (1)$$

Da man mit einer nur bescheidenen Konzentration der Zwischenstufen **1** und **2**, folglich auch nur mit einer geringen Konzentrationsänderung zu rechnen hat, ist die Anwendung des Theorems der quasistationären Zustände erlaubt:

$$\frac{d[1]}{dt} = 0 = k_{-4}[2] + k_1[{}^3\text{MA}][\text{HC}\equiv\text{CR}] - (k_4 + k_5)[1] \quad (2)$$

$$\frac{d[2]}{dt} = 0 = k_4[1] + k_2[{}^3\text{MA}][\text{HC}\equiv\text{CR}] - k_{-4}[2] - k_3[2][\text{MA}] \quad (3)$$

Durch einfache Umformung erhält man aus den Gleichungen (1) bis (3) schließlich den Ausdruck:

$$\frac{[5]}{[4]} = \frac{k_1 k_5}{k_1 k_4 + k_2 (k_4 + k_3)} \cdot \frac{(k_1 + k_2) k_{-4} k_5}{k_3 k_2 (k_4 + k_3) + k_1 k_3 k_4} \cdot \frac{1}{[\text{MA}]} \quad (4)$$

$$a = \frac{k_1 k_5}{k_1 k_4 + k_2 (k_4 + k_3)} \quad (5)$$

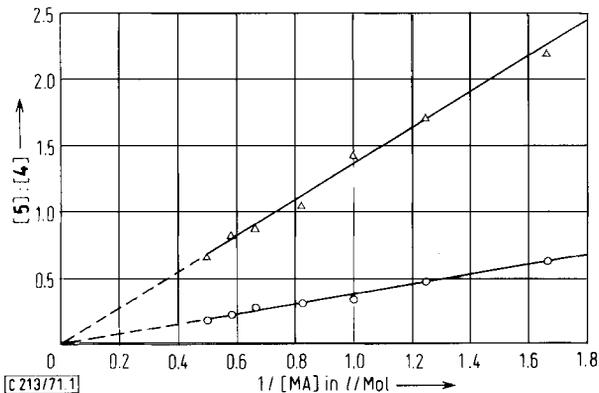
Gleichung (4) zufolge ist für das Verhältnis **5** : **4** eine lineare Abhängigkeit von der reziproken MA-Konzentration zu erwarten. Wir untersuchten daher die photosensibilisierte Addition von MA an Acetylen (1.7 *m*) bzw. Propin (2.0 *m*) bei konstanter Temperatur (0°) und verschiedenen MA-Konzentrationen (0.6–2.0 *m*) bis zu einer Abnahme der jeweiligen MA-Konzentration von maximal 8%. Früheren Arbeiten<sup>1-3)</sup> folgend, wurden Benzophenon als Sensibilisator und Aceton als Lösungsmittel verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt.

Tab. Molverhältnisse 5:4<sup>a)</sup> der photosensibilisierten Addition von MA an Acetylen<sup>b)</sup> und an Propin<sup>c)</sup> bei verschiedenen MA-Konzentrationen

MA [m]	(5:4) <sub>Acetylen</sub>		(5:4) <sub>Propin</sub>	
0.6	39	61	69	31
0.8	32	68	63	37
1.0	26	74	58.5	41.5
1.2	23	77	51.5	48.5
1.5	21	79	46.5	53.5
1.7	18	82	45	55
2.0	15.5	84.5	40	60

a) Durchschnittswerte aus fünf Bestimmungen; b) [Acetylen] = 1.7 m; c) [Propin] = 2.0 m.

Das Auftragen der Werte gemäß Gleichung (4) zeigt die geforderte lineare Beziehung (s. Abbild.).



Abbild. Cyclobuten/Bicyclopropyl-Verhältnisse 5:4 der photosensibilisierten Addition von MA an Acetylen (○) und an Propin (Δ) als Funktion der reziproken MA-Konzentration

Vom Mechanismus in seiner eingangs formulierten allgemeinsten Form ist eine Reihe von Grenzfällen denkbar. Zwei solcher Grenzfälle, zwischen denen anhand von Gleichung (4) entschieden werden kann, resultieren aus den verschiedenen Möglichkeiten der Stereochemie des ersten Additionsschrittes:

A. Die Addition von <sup>3</sup>MA an Acetylen bzw. Propin verläuft *trans*-stereospezifisch ( $k_1 = 0$ ). In diesem Fall wird nach Gleichung (5) der Ordinatenabschnitt  $a = 0$ .

B. Die Anlagerung von <sup>3</sup>MA erfolgt *cis*-stereospezifisch ( $k_2 = 0$ ). Unter dieser Bedingung ist — ebenso wie bei stereounspezifischer Addition ( $k_1, k_2 > 0$ ) — für  $a$  ein Wert  $> 0$  zu erwarten.

Wie der Abbild. zu entnehmen ist, führen bei Extrapolation auf unendliche MA-Konzentration beide Geraden durch den Koordinatenschnittpunkt. Tatsächlich trifft also Fall A zu, d. h. <sup>3</sup>MA addiert an Acetylen bzw. Propin *trans*-stereospezifisch. Nimmt man in Analogie hierzu eine gleichartige Spezifität für die Reaktion von <sup>3</sup>MA mit Butin-(1) und dessen höheren Homologen an, so ist der formulierte Mechanismus dahingehend abzuändern, daß im Primärschritt ausschließlich **2** entsteht.

Der *trans*-stereospezifische Verlauf ist nicht weiter überraschend, wenn man die Anlagerung von <sup>3</sup>MA an terminale Alkine als die von Monoradikalen an Acetylen-Derivate auffaßt. In diesem Fall ist MO-theoretischen Betrachtungen<sup>4)</sup> zufolge die *trans*-Addition unter Bildung von **2** entsprechenden „*anti*-orientierten“ Zwischenstufen der begünstigte Prozeß, wenn nicht sogar die Regel<sup>4,5)</sup>. Direkt wurde die *trans*-Stereospezifität des Primärschrittes bislang nur bei der Hydrierung von Dideuterioacetylen nachgewiesen<sup>6)</sup>. Eine Reihe anderer radikalischer Additionen an Alkine scheint die „*trans*-Regel“ auf den ersten Blick ebenfalls zu bestätigen. Die dabei beobachtete spezifische<sup>7)</sup> bzw. selektive<sup>8)</sup> Bildung von *cis*-Olefinen kann jedoch im Hinblick auf eine eventuelle Stereoselektivität im kettenübertragenden Schritt<sup>9)</sup> nicht unbedingt als Beweis für das ausschließliche bzw. bevorzugte intermediäre Auftreten von *trans*-Vinyl-Radikalen, wie z. B. **2**, angesehen werden.

Mit  $k_1 = 0$  geht Gleichung (4) über in

$$\frac{[5]}{[4]} = \frac{k_4 k_5}{k_3(k_4 + k_5)} \frac{1}{[MA]} \quad (6)$$

Geht man davon aus, daß der Substituent R die Geschwindigkeit der Termination von **1** ( $k_5$ ) nur unbedeutend beeinflusst, so ist  $(5:4)_{\text{Acetylen}} < (5:4)_{\text{Propin}}$  (s. Abbild.) bzw. die ausschließliche Bildung von **5** aus beispielsweise Butin-(1)<sup>1)</sup> nach Gleichung (6) die Folge von  $k_3(\text{Acetylen}) < k_3(\text{Propin}) < k_3(\text{Butin-(1)})$ , einer entsprechenden Abnahme von  $k_4$ , einer Zunahme von  $k_4$  oder einer in diesem Sinne kombinierten Änderung von zwei bzw. allen drei Geschwindigkeitskonstanten. Wengleich auch eine endgültige Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wegen fehlender Zahlenwerte noch nicht zu treffen ist, so sind wir doch aufgrund der folgenden Befunde und Überlegungen der Ansicht, daß die unterschiedlichen Produktverhältnisse in erster Linie aus unterschiedlichen Konstanten  $k_4$  resultieren.

ESR-Studien<sup>6,10)</sup> zufolge ist die Inversion des Vinyl-Radikals mit einer Aktivierungsenergie von nur etwa 2 kcal/Mol belastet und daher ein sehr rascher Prozeß ( $10^7 - 10^9 \text{ sec}^{-1}$ )<sup>10,11)</sup>. Vom 1-Methyl-vinyl-Radikal sind Aktivierungsenergie und Geschwindigkeit der Inversion nicht bekannt. ESR-Linienbreiten<sup>10)</sup> wie auch schon allein die Massendifferenz zwischen Wasserstoff und Methyl lassen aber darauf schließen, daß das 1-Methyl-vinyl-Radikal eine größere konfigurative Stabilität als das unsubstituierte Vinyl-Radikal besitzt. Mit anderen Verhältnissen hat man dagegen in *cis*-1,2-disubstituierten Vinyl-Radikalen wie **2** (R = Alkyl) zu rechnen. In diesem Fall dürfte die Lebensdauer der *cis*-Konfiguration in erster Linie vom Grad der sterischen Wechselwirkung der Substituenten abhängen, d. h., in dem Maße wie die Raum-

<sup>4)</sup> K. Fukui und H. Fujimoto, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 2116 (1966).

<sup>5)</sup> S. I. Miller, Stereoselection in the Elementary Steps of Organic Reactions in Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 6, S. 185, Academic Press, London and New York 1968.

<sup>6)</sup> F. J. Adrian, E. L. Cochran und V. A. Bowers, J. chem. Physics **40**, 213 (1964).

<sup>7)</sup> C. Walling, M. S. Kharash und F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1711 (1939); P. S. Skell und R. G. Allen, ebenda **80**, 5997 (1958); **86**, 1559 (1964); W. P. Neumann und R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. **675**, 10 (1964); K. R. Kopecky und S. Grover, Canad. J. Chem. **47**, 3153 (1969); S. Y. Delavarenne und M. G. Viehe, Chem. Ber. **103**, 1198 (1970).

<sup>8)</sup> B. A. Bohm und P. I. Abell, Chem. Reviews **62**, 599 (1962); R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson und J. V. Swisher, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4385 (1961); A. A. Oswald, K. Griesbaum, B. E. Hudson jr. und J. M. Bregman, ebenda **86**, 2877 (1964); J. A. Kampmeier und G. Chen, ebenda **87**, 2608 (1965).

<sup>9)</sup> R. M. Kopschik und J. A. Kampmeier, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6733 (1968).

<sup>10)</sup> R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. chem. Physics **39**, 2147 (1963).

<sup>11)</sup> P. H. Kasui und E. B. Whipple, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1033 (1967).

erfüllung und damit die sterische Hinderung zunimmt, sollte die Inversionsbarriere sich erniedrigen und die Inversionsgeschwindigkeit ansteigen. Da das Bernsteinsäureanhydrid-Radikal in **2** einen relativ sperrigen Rest darstellt, dürften bereits geringe Unterschiede in den Volumina der Substituenten R  $k_{-4}$  merklich beeinflussen. Es erscheint uns somit durchaus zulässig, im Fall der Zwischenstufe **2**  $k_{-4(\text{Acetylen})} < k_{-4(\text{Propin})}$  und möglicherweise  $\ll k_{-4(\text{Butin-(1)})}$  anzunehmen.

Wenn der für  $k_{-4}$  diskutierte Trend tatsächlich zutrifft, dann sollte zumindest bei **2** mit R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $k_4 < \text{bzw.} \ll k_{-4}$ , folglich auch  $k_4 < \text{bzw.} \ll k_5$  sein, womit Gleichung (6) näherungsweise übergeht in

$$\frac{[\mathbf{5}]}{[\mathbf{4}]} \approx \frac{k_{-4}}{k_3} \frac{1}{[\text{MA}]} \quad (7)$$

Nach Gleichung (7) sind für die unterschiedlichen Produktverteilungen bei der Addition von <sup>3</sup>MA an Propin und Butin-(1) allein  $k_{-4}$  und  $k_3$  verantwortlich. Inwieweit und ob überhaupt unterschiedliche  $k_3$ -Werte eine signifikante Rolle spielen, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht abzusehen. Die Klärung dieser und anderer noch offener Fragen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

*Ausgangsmaterialien:* Benzophenon wurde i. Vak. destilliert und aus Ligroin umkristallisiert, Maleinsäureanhydrid aus trockenem Chloroform umkristallisiert, Aceton über Phosphorperoxid getrocknet und destilliert. Die Reinigung von Acetylen erfolgte nach *Frieman et al.*<sup>12)</sup> Propin wurde nach Vorschrift<sup>13)</sup> hergestellt und gereinigt.

*Belichtungen:* Die Versuche wurden mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in Apparaturen<sup>14)</sup> mit gekühltem Lampenschacht aus GWCa-Glas (Wertheim) (durchlässig für Licht mit  $\lambda > 330$  nm) unter Stickstoff ausgeführt. Als Kühlflüssigkeit diente Methylcyclohexan, das aus einem Kühlaggregat (Ultra-Kryomat K 120 W, Meßgeräte Lauda KG) umgepumpt wurde. Während der Belichtungen wurde magnetisch gerührt.

Lösungen (150–500 ccm) von *Benzophenon*, *Maleinsäureanhydrid* und *Acetylen* bzw. *Propin* (Konzentration s. Tab. S. 2866) in Aceton wurden ca. 2 Stdn. bei 0° belichtet. Eindampfen und Destillieren i. Vak. ergab eine Fraktion, in der das jeweilige *Cyclobutenderivat 5* gaschromatographisch mit dem Perkin-Elmer-Gerät Typ F 7, 3.60 m-Säulen (Silikon-Polymer E 301, 25% auf Chromosorb W-AW 100/120 mesh), innerer Standard Dimethylphthalat, bestimmt wurde. Die nach Abtrennen von **5** verbliebenen Destillationsrückstände wurden in 50 ccm Aceton aufgenommen. Durch mehrfaches Einengen und Abkühlen auf –20° wurden die *Bicyclopropyl-Derivate 4* als Stereoisomerengemische rein erhalten und gravimetrisch bestimmt (s. hierzu auch I. c.<sup>1)</sup>).

<sup>12)</sup> R. H. Frieman, E. R. Kennedy und H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. **59**, 723 (1937).

<sup>13)</sup> C. D. Hurd, R. N. Meinert und L. U. Spence, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1138 (1930).

<sup>14)</sup> G. O. Schenck, Dechema Monogr. **24**, 105 (1955).