

## Über die Säurebasenfunktion der isomeren Pyridoyl-benzoyl-methane und der analogen Pyridoyl-ferrocenoyl-methane

Von L. WOLF, H. HENNIG und I. P. SEREDA<sup>1)</sup>

Mit 4 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die genannten isomeren Benzoylverbindungen ( $C_{14}H_{11}O_2N$ ) sowie die isomeren Ferrocenoylverbindungen ( $C_{18}H_{15}O_2NFe$ ) vermögen einerseits als  $\beta$ -Diketone von Enolstruktur als Säuren zu fungieren, andererseits auf Grund des heterozyklischen Stickstoffs der drei isomeren Pyridylreste als Basen. Das Säurebasenverhalten der Verbindungen wird an Hand der  $pK_S$ - und  $pK_B$ -Werte untersucht. Der Einfluß des phenyl- bzw. ferrocenyl-substituierten Diketongerüsts auf die Basizität des Stickstoffs der Pyridylreste und die sich hieraus ergebenden Änderungen der Enolacidität werden erörtert. Die aus dem Ersatz der Phenylgruppe durch die Ferrocenylgruppe resultierenden Ergebnisse erfahren eine qualitative Deutung.

Für die komplexchemische Untersuchung<sup>2)</sup> der isomeren Pyridoyl-benzol-methane<sup>3)</sup> und der analogen Pyridoyl-ferrocenoyl-methane<sup>4)</sup> <sup>5)</sup> erwies sich die Bestimmung der  $pK_B$ -Werte<sup>2)</sup> und  $pK_S$ -Werte dieser Verbindungen als wesentlich.

### Die Komplexbildner

Picolinoyl-benzoyl-methan I	Picolinoyl-ferrocenoyl-methan Ia
Nicotinoyl-benzoyl-methan II	Nicotinoyl-ferrocenoyl-methan IIa
Isonicotinoyl-benzoyl-methan III	Isonicotinoyl-ferrocenoyl-methan IIIa

vermögen mit Säuren oder Basen, wie aus den folgenden Gleichungen zu ersehen ist, zu reagieren.

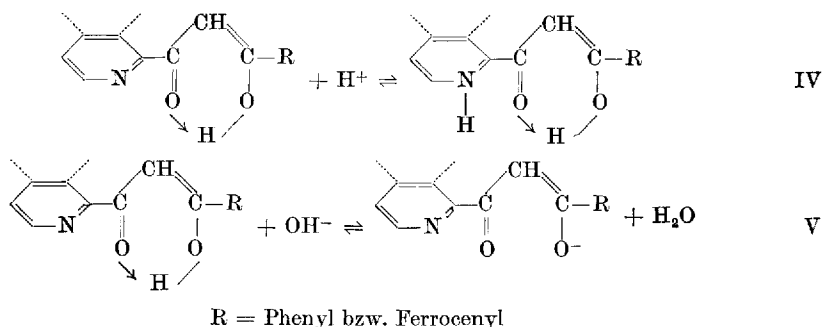
<sup>1)</sup> I. P. SEREDA, Staatliche Kiewer Schewtschenko-Universität, UdSSR.

<sup>2)</sup> H. HENNIG, Inauguraldissertation, Leipzig 1963.

<sup>3)</sup> L. WOLF u. H. HENNIG, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 301 (1964).

<sup>4)</sup> L. WOLF u. H. HENNIG, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Berlin 1964.

<sup>5)</sup> L. WOLF u. H. HENNIG, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 1 (1965).



Die quantitative Untersuchung dieser Reaktionen mittels potentiometrischer Titrations sollte der Überprüfung unserer Annahmen über den Einfluß der Substituentenvariation Phenyl/Ferrocenyl einerseits und Picolinyl/Nicotinyl/Isonicotinyl andererseits auf die Aciditätskonstanten der Enole sowie auf die Änderung der Basizität des heterocyclischen Stickstoffs der drei isomeren Pyridylreste dienen.

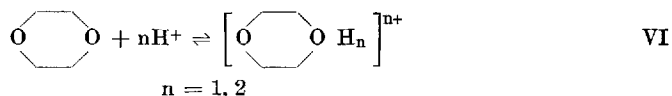
### Ergebnisse der potentiometrischen Bestimmungen

Die nach bekannten Methoden<sup>6) 7)</sup> ausgeführte potentiometrische Bestimmung der  $pK_B$ -Werte der obengenannten Verbindungen in Dioxan-Wasser-Mischungen am Punkt halber Neutralisation bei 25 °C über die Kette Glaselektrode/Diketonlösung + Grundelektrolyt/Ag/AgCl ergab folgende Werte:

Tabelle 1  
Basenexponenten  $pK_B$  der Verbindungen  
I, II, III; Ia, IIa, IIIa extrapoliert auf  $n_2=0$   
(Molenbruch des Dioxans)

Pyridylrest	$pK_B$ phenyl- substituiert	$pK_B$ ferrocenyl- substituiert
Picolinyl	2,61 (I)	2,68 (Ia)
Nicotinyl	3,00 (II)	3,11 (IIa)
Isonicotinyl	3,30 (III)	3,44 (IIIa)

Der nichtlineare Verlauf der  $pK_B$ -Kurven (Abb. 1) im Bereich hoher Dioxankonzentrationen ist offensichtlich auf die Protonierungsreaktion des Dioxans am heterozyklischen Sauerstoff zurückzuführen.



<sup>6)</sup> M. BEER, Inauguraldissertation, Leipzig 1959.

<sup>7)</sup> L. G. VAN UITERT u. C. G. HAAS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 451 (1953).

Diese Konkurrenzreaktion zu der Reaktion IV führt zu einer Verfälschung der  $pK_B$ -Werte bei der Extrapolation auf  $n_2 = 0$ , hat jedoch auf die relative Lage der  $pK_B$ -Werte der einzelnen Basen zueinander keinen Einfluß, so daß der Aussagewert der Methode bei vergleichenden Untersuchungen nicht eingeschränkt wird.

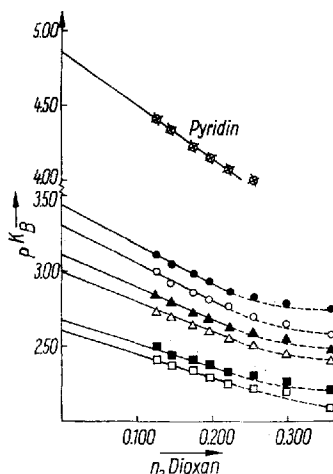


Abb. 1.  $pK_B$ -Abhängigkeit der Benzoylverbindungen I, II, III und der Ferrocenoylverbindungen Ia, IIa, IIIa

- Picolinoyl-benzoyl-methan (I)
- Picolinoyl-Ferrocenoyl-methan (Ia),
- △— Nicotinoyl-benzoyl-methan (II),
- ▲— Nicotinoyl-ferrocenoyl-methan (IIa),
- Isonicotinoyl-benzoyl-methan (III),
- Isonicotinoyl-ferrocenoyl-methan (IIIa)

Auch andere Autoren<sup>8)</sup> fanden, daß die Extrapolation von hoher Dioxankonzentration auf reines Wasser nicht völlig exakt ist und bei verschiedenen Aminen zu erniedrigten Werten führt (bis zu  $\Delta pK \sim 1$ ). Der Fehler kann jedoch, wie die vergleichsweise durchgeführte Bestimmung des Pyridin- $pK$ -Wertes beweist (Abb. 1), gering gehalten werden, wenn zur Auswertung vorwiegend die Meßpunkte für niedere Dioxankonzentrationen herangezogen werden.

Der Vergleich der  $pK_S$ -Werte der Verbindungen I bis III mit Ia bis IIIa ist aus Tab. 2 und Abb. 2 u. 3 zu ersehen.

Die gefundenen  $pK_S$ -Werte für  $n_2 = 0$  dürfen als scheinbare Dissoziationskonstanten gelten, da sich das Keto-Enolgleichgewicht in reinem Wasser von dem in der Dioxan-Wasser-Mischung unterscheidet.

<sup>8)</sup> H. IRVING u. J. R. F. DA SILVA, J. chem. Soc. (London) 1963, 945.

Für die potentiometrische Bestimmung der  $pK_S$ -Werte ist die Wahl des Grundelektrolyten von Bedeutung, da eine eventuelle komplexchemische Betätigung des Elektrolytkations zu berücksichtigen ist.

Tabelle 2  
Säureexponenten  $pK_S$  der Verbindungen  
I, II, III; Ia, IIa, IIIa extrapoliert auf  $n_2 = 0$

Pyridylrest	$pK_S$ phenyl- substituiert	$pK_S$ ferrocenyl- substituiert
Picolinyl	8,20 I	9,00 Ia
Nicotinyl	8,00 II	8,64 IIa
Isonicotinyl	7,62 III	8,28 IIIa

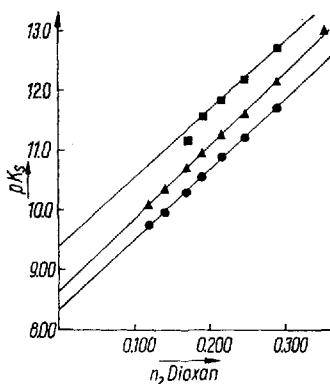


Abb. 2.  $pK_S$ -Abhängigkeit der Ferrocenylverbindungen Ia, IIa, IIIa

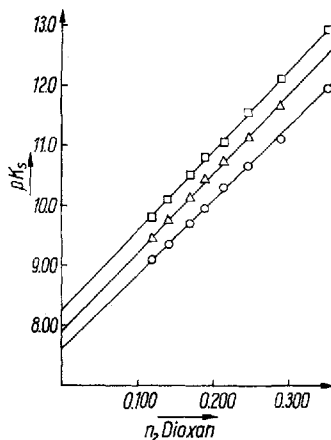


Abb. 3.  $pK_S$ -Abhängigkeit der Benzoylverbindungen I, II, III

Tabelle 3  
Säureexponenten  $pK_S$  der Verbindungen I und II bei  
verschiedenen Grundelektrolyten extrapoliert auf  $n_2 = 0$

Diketon	$pK_S$ -Werte bei folgenden Grundelektrolyten		
	$(H_3C)_4NCl$	KCl	NaCl
Picolinoyl-benzoyl-methan I	8,20	8,20	8,40
Nicotinoyl-benzoyl-methan II	8,00	8,00	8,15

Deshalb wurde bei den Verbindungen I und II der Einfluß verschiedener Elektrolyte, wie NaCl, KCl und  $(CH_3)_4NCl$  auf die  $pK_S$ -Werte dieser

Diketone geprüft. Wie aus Tab. 3 und Abb. 4 ersichtlich ist, macht sich nur im Falle der Verwendung von NaCl als Grundelektrolyt ein geringer komplexchemischer Einfluß des Na<sup>+</sup>-Ions bemerkbar.

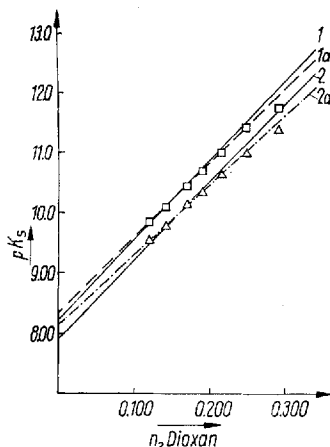
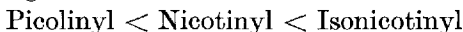


Abb. 4. Einfluß des Grundelektrolyten

- |    |       |                           |                        |
|----|-------|---------------------------|------------------------|
| 1  | ———   | Picolinoyl-benzoyl-methan | } Grundelektrolyt: KCl |
| 2  | ———   | Nicotinoyl-benzoyl-methan |                        |
| 1a | ----- | Picolinoyl-benzoyl-methan | } Grundelektrolyt:     |
| 2a | ----- | Nicotinoyl-benzoyl-methan |                        |

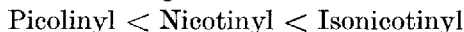
### Diskussion der Ergebnisse

Wie zu erwarten, erwiesen sich die untersuchten pyridinsubstituierten 1,3-Diketone als sehr schwache Säuren und Basen. Die Säurestärke des Enols der Verbindungen I bis III und Ia bis IIIa nimmt in der Reihenfolge



zu. Der Übergang von den Benzoylverbindungen zu den Ferrocenoylverbindungen ist mit einer Verringerung der Säurestärken verbunden.

Der Verlauf der Basizitätskonstanten der Verbindungen I bis III und Ia bis IIIa korreliert mit dem der zugehörigen pK<sub>s</sub>-Werte, die Basizität nimmt gleichfalls in der Reihenfolge



zu, wobei die ferrocensubstituierten Verbindungen basischer als die analogen benzolsubstituierten sind.

Diese Ergebnisse können an Hand der unterschiedlichen Wirksamkeit von Substituenteneffekten auf die Elektronendichte am heterozyklischen Stickstoff einerseits und auf die Festigkeit der Enol—O—H-Bindung andererseits, diskutiert werden. Die Dicarbonylgruppe übt auf den Pyridinsub-

stituenten einen negativen induktiven Effekt ( $-I$ ) aus, der zu einer Verringerung der Elektronendichte am heterozyklischen Stickstoff führt und eine Erhöhung der Elektronendichte am Carbonylsauerstoff zur Folge hat. Mit zunehmender Entfernung des heterozyklischen Stickstoffs vom Substituenten (Übergang Picolinyl—Nicotinyl—Isonicotinyl) wird dieser Effekt geringer. Verminderung der Elektronendichte am Pyridinstickstoff veranlaßt eine Verringerung der Basizität (im Vergleich zum unsubstituierten Pyridin), während die Erhöhung der Elektronendichte am Enolsauerstoff zu einer Verfestigung der O—H-Bindung und damit zu einer Aciditätsabnahme führt.

Unsere Meßergebnisse fügen sich gut in dieses qualitative Bild. Im Falle der analogen Verbindungen I und Ia wirkt die Dicarbonylgruppe auf den heterozyklischen Stickstoff des Pyridinsubstituenten am stärksten elektronenziehend. Dieser Elektronensog bewirkt Elektronenverarmung am Pyridinstickstoff und Elektronenanreicherung am Carbonylsauerstoff. Folglich ist es nicht verwunderlich, daß für diese Verbindungen (I und Ia) die schwächsten basischen und sauren Eigenschaften gemessen wurden.

Die Größe des  $-I$ -Effektes auf den heterozyklischen Stickstoff der analogen Verbindungen III und IIIa ist durch dessen größere Entfernung vom Substituenten vermindert, so daß für diese Verbindungen die stärksten sauren und basischen Eigenschaften der Reihen zu erwarten sind, was gleichfalls durch die Meßergebnisse gut bestätigt wird.

Die analogen Verbindungen II und IIa nehmen hinsichtlich ihrer Acidität und Basizität die zu erwartende und aufgefundene Zwischenstellung ein.

Die Änderung der Säurebasenfunktion bei der Variation Phenyl/Ferrocenyl am Chelatring befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Befunden von L. WOLF und M. BEER<sup>6)</sup>, die bei vergleichenden Untersuchungen der  $pK_s$ -Werte von Benzol- bzw. Ferrocencarbonsäure ( $pK_s$  4,22 bzw. 4,70) sowie von Benzoyl- bzw. Ferrocenoylacetone ( $pK_s$  8,40 bzw. 9,40) gleichfalls einen aciditätsverringenden Einfluß des Ferrocenylrestes feststellten. Der Ersatz des Phenylrestes durch den Ferrocenylrest am Chelatring der analogen Verbindungen drückt sich in den  $pK_s$ -Werten nur in geringem Ausmaß aus und deutet auf die vergleichbaren aromatischen Eigenschaften der analogen Verbindungen beider Isomerenreihen hin ( $\Delta pK \sim 0,1$ ). Im Falle der  $pK_s$ -Werte dagegen dürfte der Einfluß des voluminösen Ferrocenrestes sehr wahrscheinlich durch Solvatationseffekte überlagert sein. In dieser Richtung scheint auch die Abstufung der  $pK_s$ -Differenzen zwischen den analogen Pyridoyl-benzoyl-methan- und Pyridoyl-ferrocenoyl-methan-Verbindungen deutbar zu sein:

I— Ia	$\Delta pK_s = 0,80$
II— IIa	$\Delta pK_s = 0,65$
III— IIIa	$\Delta pK_s = 0,45$

die, wie zu erwarten, mit der Zunahme der räumlichen Entfernung des heterozyklischen Stickstoffs vom Enolchelating abnehmen.

## Experimentelles

### 1. Verwendete Reagenzien

Die untersuchten Diketone I bis III und Ia bis IIIa wurden vor der Messung sorgfältig umkristallisiert, Pyridin durch fraktionierte Destillation gereinigt, Dioxan nach bekannten Methoden von Verunreinigungen befreit und Tetramethylammoniumchlorid und -hydroxid durch mehrfache Umkristallisation bzw. Behandlung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  gereinigt. In allen anderen Fällen wurden pA-Substanzen verwendet.

### 2. Meßapparatur

Die verwendete Meßapparatur entspricht einem Vorschlag von L. WOLF und M. BEER<sup>6)</sup>.

#### 2.1. Meßkette

Für diese Untersuchungen erwies sich eine Glaselektrode mittleren Widerstands vom VEB Jenaer Glaswerke (Typ 9333 mit Abschirmung) als geeignet. Als Bezugs- und Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode der gleichen Firma verwendet.

#### 2.2. Meßgerät

Der pH-Meßverstärker der Fa. Clamann und Grahnert, Dresden, (Typ MV 11) wurde in seinen Feinmeßbereichen benutzt.

#### 2.3. Meßgefäß

Als Meßgefäß diente ein doppelwandiges an einen Thermostaten angeschlossenes Becherglas, verschließbar mittels Deckel mit entsprechenden Zuführungen. Die Untersuchungslösung wurde mit einem Magnetrührer turbiniert.

### 3. Bestimmung der pK-Werte

Nach Eichung des pH-Meters wurden die Messungen am Punkt halber Neutralisation bei  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Dioxankonzentration durchgeführt. Die Meßlösung enthielt

bei der Bestimmung der  $\text{pK}_B$ -Werte:

0,001 mol Diketon,  
5 ml 0,1 n HCl,  
15 ml bidest.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
40 ml Dioxan.

Nach jeder pH-Ablesung wurde stufenweise mit 0,01 n KCl-Lösung verdünnt, um eine Reihe von Dioxan-Wasser-Mischungen gleicher Elektrolytkonzentration zu erhalten;

bei der Bestimmung der  $\text{pK}_S$ -Werte:

0,001 mol Diketon,  
5 ml 0,1 n  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ,  
15 ml bidest.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
40 ml Dioxan.

Diese Lösung wurde gleichfalls stufenweise mit einer 0,01 n  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ -Lösung verdünnt.

#### 4. Berechnung der pK-Werte

Die Berechnung erfolgte nach L. G. VAN UITERT<sup>7)</sup> und D. E. GOLDBERG<sup>9)</sup> aus den aus Abb. 1, 2, 3 und 4 zu entnehmenden Werten. Die  $U_H$ -Werte für eine Elektrolytkonzentration  $c = 0,01$  n wurden aus bekannten Werten extrapoliert<sup>10)</sup>.

Aus den hier mitgeteilten sowie auch aus unseren früheren Ergebnissen dürfen wir darauf hinweisen, daß KCl und KOH als Grundelektrolyt bzw. als Titerlösung einwandfrei verwendbar sind.

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität, sind wir für förderndes Interesse und Unterstützung mit Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

<sup>9)</sup> D. E. GOLDBERG, J. chem. Educ. **40**, 341 (1963).

<sup>10)</sup> E. UHLEMANN, Habilitationsschrift, Leipzig 1963.

701 Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1965.

### **Berichtigung zur Arbeit „Die Stereochemie der Addition von Methylvinylketon...“**

[Journal für praktische Chemie [4] **29**, 142 (1965)]

Von H. G. O. BECKER, U. FRATZ, G. KLOSE und K. HELLER

In der Überschrift muß es richtig heißen:

„Die Stereochemie der Addition von Methylvinylketon an 1-Acetyl-2-benzyl-3-carbomethoxy-4-piperidon“

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1966.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 121/66