

HETARINE, VIII (1)

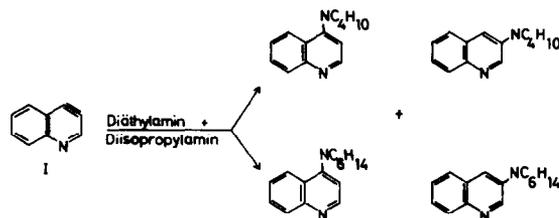
PARTIELLE KONKURRENZKONSTANTEN BEI DER KONKURRIERENDEN ADDITION  
SEKUNDÄRER AMINE AN ARINE

Th. Kauffmann, H. Fischer, R. Nürnberg,  
M. Vestweber und R. Wirthwein

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received 28 April 1967)

Die Anlagerung einer Base an die Extrabindung eines Arins erfolgt im Normalfall in den beiden möglichen Orientierungen. Bei einem Arin, das hinsichtlich der Extrabindung asymmetrisch ist, hat man es daher mit zwei verschiedenen Additionsreaktionen zu tun, z.B. bei der Basenanlagerung an 3.4-Dehydrochinolin (I) mit der Addition des Basenrestes an das C-3-Atom und an das C-4-Atom von I.



Bei Konkurrenzversuchen, bei denen zwei Basen in der Addition an ein asymmetrisches Arin konkurrieren, lassen sich somit außer der Konkurrenzkonstanten K, die beide Orientierungen der Basenanlagerung umfaßt [vgl. loc. cit (2)], auch die Konkurrenzkonstanten der beiden Teilreaktionen ermitteln, die im folgenden als "partielle Konkurrenzkonstanten" bzw. mit  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  usw. bezeichnet werden. Sie sind analog der Konkurrenzkonstanten K der Gesamtreaktion (2) definiert. Z.B. gilt für die Anlagerung des Diäthylamino-Restes und des Diisopropylamino-Restes an 3.4-Dehydrochinolin:

$$K_3 = \frac{[3\text{-Diäthylamino-chinolin}]}{[3\text{-Diisopropylamino-chinolin}]} \cdot \frac{[\text{Diisopropylamin}]}{[\text{Diäthylamin}]}$$

bzw.

$$K_4 = \frac{[4\text{-Diäthylamino-chinolin}]}{[4\text{-Diisopropylamino-chinolin}]} \cdot \frac{[\text{Diisopropylamin}]}{[\text{Diäthylamin}]}$$

Mit der Konkurrenzkonstanten  $K$  (2) der Gesamtreaktion sind  $K_3$  und  $K_4$  durch folgende Gleichungen verbunden:

$$K = \frac{K_3 \cdot (\% \text{ 3-Diisopropylamino-chinolin}^a) + K_4 \cdot (\% \text{ 4-Diisopropylamino-chinolin})}{100}$$

$$K = \frac{100 \cdot K_3 \cdot K_4}{K_3 \cdot (\% \text{ 4-Diäthylamino-chinolin}) + K_4 \cdot (\% \text{ 3-Diäthylamino-chinolin})}$$

Sie gestatten, die Konkurrenzkonstante  $K$  und eine partielle Konkurrenzkonstante zu errechnen, wenn die andere partielle Konkurrenzkonstante und zusätzlich die %-Zahlen (vgl. Tabelle 2) der Basenanlagerung in den beiden möglichen Orientierungen an das betreffende Arin bekannt sind.

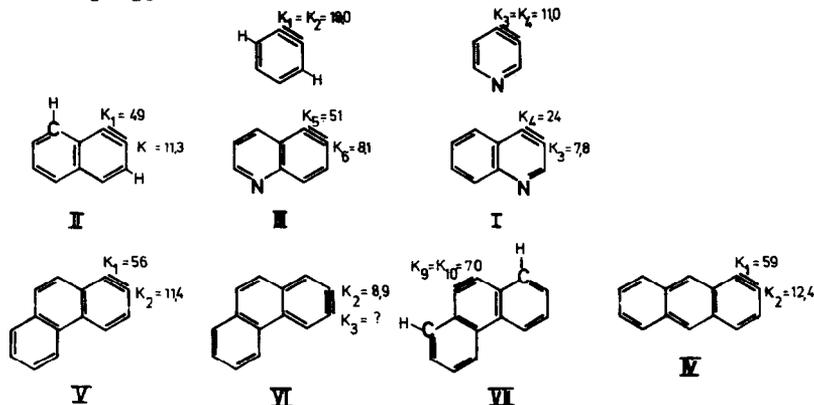
#### Konkurrenzversuche mit Diäthylamin/Diisopropylamin

Die bei unseren Konkurrenzversuchen (2) mit Diäthylamin/Diisopropylamin ermittelten partiellen Konkurrenzkonstanten sind in Tabelle 1 über die Formelbilder gesetzt. Sie ergeben sich, wie aus der Abbild. hervorgeht, durch graphische Mittelung mehrerer Meßpunkte, die im Koordinatensystem der Abbild. annähernd auf einer durch den Nullpunkt laufenden Geraden liegen.

Der Tabelle 1 zufolge weist von den untersuchten asymmetrischen Arinen nur das 3,4-Dehydropyridin gleiche partielle Konkurrenzkonstanten und damit gleiche Selektivität für beide Orientierungen der Basenanlagerung auf. Bei den asymmetrischen Arinen, bei denen die Extrabindung in  $\alpha$ , $\beta$ -Stellung zu einem ankondensierten Benzol- oder Pyridin-Ring liegt, wurden dagegen jeweils stark unterschiedliche partielle Konkurrenzkonstanten ermittelt, und zwar erwies sich die Selektivität in der  $\alpha$ -Stellung (" $\alpha$ -Selektivität") jeweils deutlich größer als die in der  $\beta$ -Stellung.

TABELLE 1

Partielle Konkurrenzkonstanten bei der konkurrierenden Addition von Diäthylamin und Diisopropylamin an Arine (bevorzugte Anlagerung des Diäthylamins).



a) Bei den Werten für "% 3-Diisopropylamino-chinolin" usw. handelt es sich um den %-Anteil des betreffenden Isomeren an dem Gemisch der beiden Isomeren, das bei der Addition von Diisopropylamin an 3,4-Dehydrochinolin entsteht. Tabelle 2 enthält derartige %-Angaben für mehrere Basen und Arine.

TABELLE 2

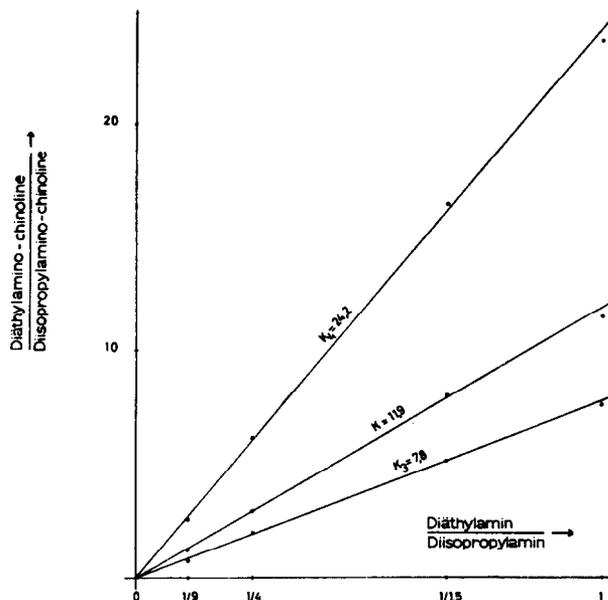
Anlagerungsraten bei der Anlagerung von Basen\*) an Arine in siedendem Äther.

Arin	Reaktion mit	Anlagerung des Basenrestes in %		Literatur
		in 1-	in 2-	
1.2-Dehydronaphthalin	Phenyl-lithium	34	66	(3)
	Lithium-piperidid	25	75	(4)
	Piperidin	31	69	(4,5)
	Diäthylamin	39	61	(4,5)
	Diisopropylamin	13	87	(4,6)
1.2-Dehydroanthracen	Piperidin	35	65	(4)
	Diäthylamin	45	55	(4)
	Diisopropylamin	15	85	(4)
1.2-Dehydrophenanthren	Piperidin	34	66	(4)
	Diäthylamin	42	58	(4)
	Diisopropylamin	13	87	(4)
		in 3-	in 4-	
3.4-Dehydropyridin	Piperidin	48	52	(4,7)
	Diäthylamin	49	51	(4)
	Diisopropylamin	48	52	(4)
3.4-Dehydrochinolin	Piperidin	49	51	(4,7)
	Diäthylamin	49	51	(4)
	Diisopropylamin	75	25	(4)
		in 5-	in 6-	
5.6-Dehydrochinolin	Piperidin	28	72	(4,7)
	Diäthylamin	31	69	(4)
	Diisopropylamin	6-7	94-93	(4)

\*) Bedingungen bei der Aminanlagerung: Wie bei den beschriebenen (2) Konkurrenzversuchen mit Diäthylamin/Diisopropylamin, jedoch mit wechselndem Molverhältnis Phenyl-lithium/Amin. Wie aus Doppelbestimmungen mit verschiedenem Phenyl-lithium/Amin-Verhältnis [bei loc. cit. (4) 1:10; bei loc. cit. (5)-(7) 1: 2-2.7] hervorgeht, hat eine Änderung dieses Verhältnisses innerhalb der angegebenen Grenzen praktisch keinen Einfluß auf die Anlagerungsraten. Dies läßt darauf schließen, daß es sich - für die Konkurrenzversuche gilt Gleiches - im wesentlichen um die Anlagerung der freien Amine und höchstens unwesentlich auch um die Anlagerung der als Zwischenprodukt auftretenden Lithium-amide handelt.

## ABBILDUNG

Meßwerte bei der Ermittlung der partiellen Konkurrenzkonstanten bei der Konkurrenz von Diäthylamin und Diisopropylamin in der Addition an 3.4-Dehydrochinolin in siedendem Äther.



Aus den Anlagerungsraten (vgl. Tabelle 2) bei der Diisopropylamin- und Diäthylamin-Anlagerung an 1.2-Dehydronaphthalin (II) geht hervor, daß die Anlagerung des Diisopropylamin-Restes in der  $\alpha$ -Stellung von II sterisch gehindert ist, die des Diäthylamino-Restes dagegen nicht. Daher darf angenommen werden, daß die bei den Arinen I-V beobachtete hohe " $\alpha$ -Selektivität", entsprechend der hohen Selektivität des 9.10-Dehydrophenanthrens (VII) teilweise oder ganz auf die sterische Hinderung der Diisopropylamin-Anlagerung zurückgeht.

Die " $\beta$ -Selektivität", die im wesentlichen elektronisch bedingt sein dürfte, ist bei den Arinen I-V durchweg viel geringer als die Selektivität des Dehydrobenzols. Im Gesamtverhalten der Arine I-V macht sie sich nur deswegen nicht bemerkbar - diese Arine zeigen nahezu die gleiche Selektivitätskonstante K wie Dehydrobenzol (2) -, da sie durch die sterisch bedingte oder sterisch mitbedingte hohe " $\alpha$ -Selektivität" kompensiert wird.

Vom 2.3-Dehydrophenanthren (VI, Tabelle 1) konnte wegen der Überlagerung zweier Reaktionsmechanismen bisher nur eine partielle Konkurrenzkonstante, nicht aber eine beide Orientierungen der Basenanlagerung umfassende Konkurrenzkonstante (K) ermittelt werden. Ähnliche Schwierigkeiten lassen sich für

Selektivitätsbestimmungen an anderen Arinen voraussehen. Um auch in solchen Fällen Vergleiche anstellen zu können, empfiehlt es sich, von asymmetrischen Arinen neben der Konkurrenzkonstanten  $K$  künftig stets auch die partiellen Konkurrenzkonstanten zu ermitteln.

#### Konkurrenzversuche mit Phenyl-lithium/Lithium-piperidid

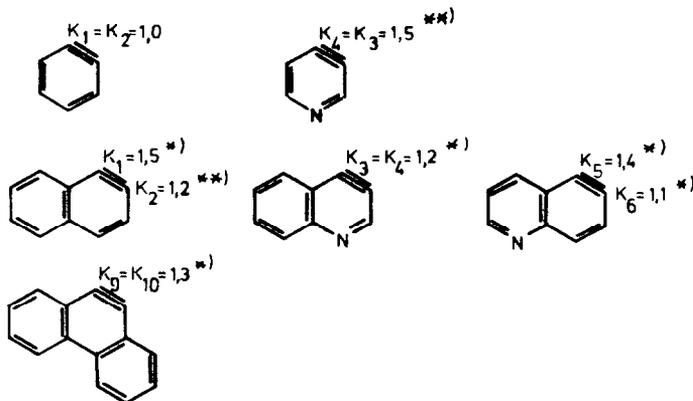
Auch bei der konkurrierenden Addition von Phenyl-lithium und Lithium-piperidid an 1.2-Dehydronaphthalin ist unseren Messungen zufolge die " $\alpha$ -Selektivität" ( $K_1 = 9.6^b$ ) deutlich höher als die " $\beta$ -Selektivität" ( $K_2 = 5.8^b$ ). Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Konkurrenz von Diäthylamin/Diisopropylamin ist jedoch die partielle Konkurrenzkonstante der  $\beta$ -Anlagerung ( $K_2 = 5.8^b$ ) bei diesem Konkurrenzsystem aus ungeklärten Gründen nicht niedriger, sondern etwas höher als die Konkurrenzkonstante des Dehydrobenzols [ $K = 4.4$  (8);  $4.4^b$  (2)].

#### Konkurrenzversuche mit Diäthylamin/Piperidin

Die bei Konkurrenzversuchen mit Diäthylamin/Piperidin ermittelten Konkurrenzkonstanten erwiesen sich als wenig aufschlußreich (2). Dies gilt auch für die entsprechenden partiellen Konkurrenzkonstanten, da auch sie alle nahe bei 1 liegen (Tabelle 3). Beim 1.2-Dehydronaphthalin und 5.6-Dehydrochinolin wurde die " $\alpha$ -Selektivität" etwas höher als die " $\beta$ -Selektivität" gefunden. Sterische Hinderung kommt als Ursache hierfür nicht in Frage, denn im Gegensatz zu den Konkurrenzversuchen mit Diäthylamin/Diisopropylamin wird in diesem Falle die sperrigere Base (Diäthylamin) bevorzugt angelagert.

TABELLE 3

Partielle Konkurrenzkonstanten bei der konkurrierenden Addition von Diäthylamin und Piperidin an Arine in siedendem Äther.



\*) Bevorzugte Anlagerung des Diäthylamins.

\*\*) Bevorzugte Anlagerung des Piperidins.

b) Bei der Berechnung der Konkurrenzkonstanten ist der Verbrauch an Phenyl-lithium und Lithium-piperidid während der Reaktion in der von Huisgen (9) angegebenen Weise berücksichtigt.

Das Beispiel des 1.2-Dehydronaphthalins zeigt, daß die partiellen Konkurrenzkonstanten instruktiver sein können als die Konkurrenzkonstante K: Für Dehydrobenzol und 1.2-Dehydronaphthalin wurde mit dem Basenpaar Diäthylamin/Piperidin jeweils die Konkurrenzkonstante  $K = 1.0$  ermittelt. Den partiellen Konkurrenzkonstanten (Tabelle 3) zufolge ist jedoch 1.2-Dehydronaphthalin etwas selektiver als Dehydrobenzol. Diese höhere Selektivität kommt in der Konkurrenzkonstante K, die beide Orientierungen der Basenanlagerung umfaßt, nicht zum Ausdruck, da aus ungeklärten Gründen in der  $\alpha$ -Stellung des 1.2-Dehydronaphthalins der Diäthylamino-Rest und in der  $\beta$ -Stellung der Piperidino-Rest bevorzugt angelagert wird.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

#### LITERATUR

1. VII. Mitteil.: loc. cit. (2)
2. Th. Kauffmann, H. Fischer, R. Nürnberg, M. Vestweber und R. Wirthwein, Tetrahedron Letters [London] (1967); vorstehend.
3. R. Huisgen, J. Sauer und A. Hauser, Chem. Ber. 91, 2366 (1958).
4. Nicht publizierte eigene Ergebnisse 1965-1967.
5. J. Sauer, R. Huisgen und A. Hauser, Chem. Ber. 91, 1461 (1958).
6. R. Huisgen und L. Zirngibl, Chem. Ber. 91, 2375 (1958).
7. Th. Kauffmann und F.-P. Boettcher, Chem. Ber. 95, 1528 (1962); Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher und J. Hansen, Liebigs Ann. Chem. 659, 102 (1962); Th. Kauffmann, J. Hansen und R. Wirthwein, Liebigs Ann. Chem. 680, 31 (1964)
8. R. Huisgen und J. Sauer, Angew. Chem. 72, 102 (1960).
9. R. Huisgen, W. Mack und L. Möbius, Tetrahedron [London] (1960), 29.