

DIE REAKTION VON MELDRUMSÄURE MIT ISOBUTYLIDENMELDRUMSÄURE

EIN REAKTIONSKINETISCHER BEITRAG ZUR MICHAEL-REAKTION†

P. MARGARETHA

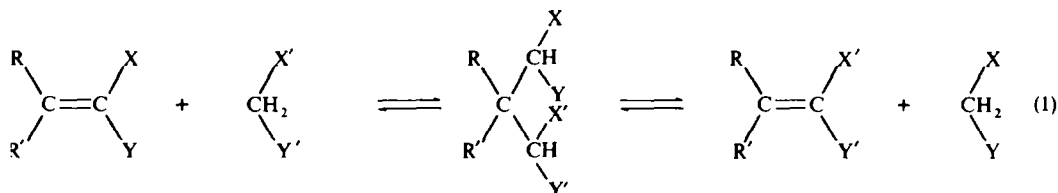
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim (Ruhr), B.R.D.

(Received in Germany 12 July 1971; Received in the UK for publication 24 July 1971)

Zusammenfassung—Die Michael-Reaktion von Isobutylidenmeldrumsäure und Meldrumsäure-d₆ in Benzol wird kernresonanzspektroskopisch verfolgt; aus den experimentellen Ergebnissen und mit Hilfe des formulierten Reaktionsmechanismus lässt sich die Teilgeschwindigkeitskonstante für den Additionsschritt bestimmen.

Abstract—The Michael-reaction of isobutylidene meldrum's acid and Meldrum's acid-d₆ in benzene is investigated kinetically by means of NMR-spectroscopy; the rate constant for the addition step can be determined with aid of the experimental results.

DIE REAKTION VON CH-aciden Verbindungen mit α , β ungesättigten Carbonylverbindungen in Gegenwart einer Base ist dem organischen Chemiker als Michael-Addition geläufig;¹ gemäss ihrer reversiblen Natur kann man unter besonderen Bedingungen auch den Zerfall des aus Addend und Acceptor bestehenden Addukts beobachten (1).



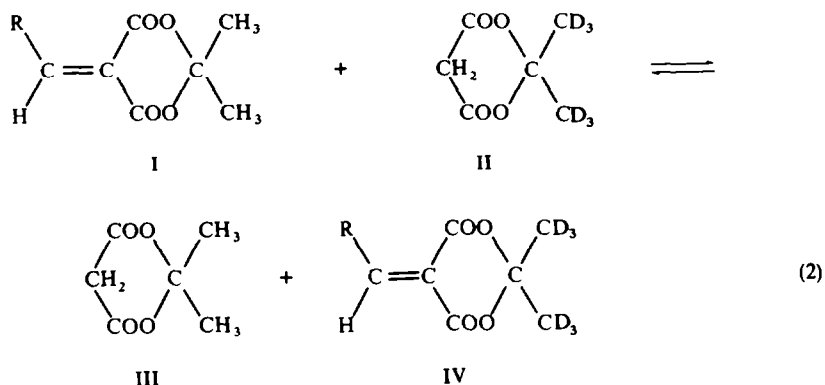
Sehr viele Arbeiten beschäftigen sich mit der ersten Teilreaktion, nämlich der Bildung des Additionsproduktes; auch einige kinetische Untersuchungen wurden in dieser Richtung unternommen.^{2,3}

Da Verbindungen des Typs I sich schon als besonders vorteilhaft erwiesen hatten, Beiträge zur Kenntnis des Reaktionsmechanismus der Retro-Knoevenagel-Reaktion zu liefern,⁴ da mit dem pK'_L -Wert dieser organischen Lewissäuren^{5,6} auch ein Aciditätsmass für die Olefinkomponente der Reaktion gegeben war, erschien es interessant, mit Hilfe dieser Verbindungen auch die Gesamtreaktion (1) zu untersuchen. Die Umsetzung von Verbindungen I mit Dimedon ist schon an einer anderen Stelle beschrieben worden.⁷

† Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 27. Mitteilung*

* 26. Mitt.: P. Margaretha, P. Schuster und O. E. Polansky *Tetrahedron* 27, 71 (1971)

Es wurde die Reaktion von Ia ($R = (\text{Me})_2\text{CH}$) mit Meldrumsäure- d_6 (II) untersucht; diese Reaktion (2) lässt sich kernresonanzspektroskopisch bei Zimmertemperatur verfolgen. Die Tatsache, dass kein Additionsprodukt im Verlauf der Reaktion beobachtet wird, ermöglicht zudem eine wesentliche Vereinfachung bei der Beschreibung und der Auswertung des Reaktionsmechanismus.



In Tabelle 1 sind die für Reaktion (2) erhaltenen Messwerte zusammengefasst; die Reaktionsgeschwindigkeit \bar{k} erweist sich dem K_B -Wert der als Katalysator wirkenden Base direkt proportional.

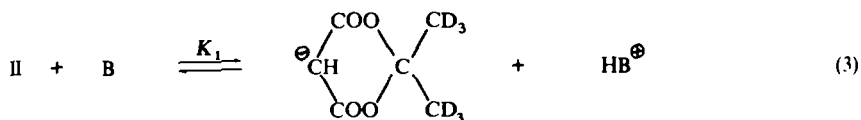
TABELLE 1. REAKTIONSGESCHWINDIGKEITS-KONSTANTEN \bar{k} FÜR DIE REAKTION VON ISOBUTYLIDENMELDRUMSÄURE Ia UND MELDRUMSÄURE- d_6 IN BENZOL BEI 30° (KONZENTRATION JEWEILS 0.1 Mol/l) IN ANWESENHEIT VERSCHIEDENER BASEN ($B_0 = 0.01$ Mol/l) ALS KATALYSATOR

| Base | \bar{k}^* (1/Mol. sek) | τ (Sekunden) |
|--|-----------------------------|----------------------|
| Piperidin ($K_B = 1.6 \times 10^{-3}$) | 1.26×10^{-2} | 275 |
| Triäthylamin ($K_B = 4.4 \times 10^{-4}$) | 3.18×10^{-3} | 1090 |
| Pyridin ($K_B = 1.7 \times 10^{-9}$) | Reaktion unmessbar langsam | |

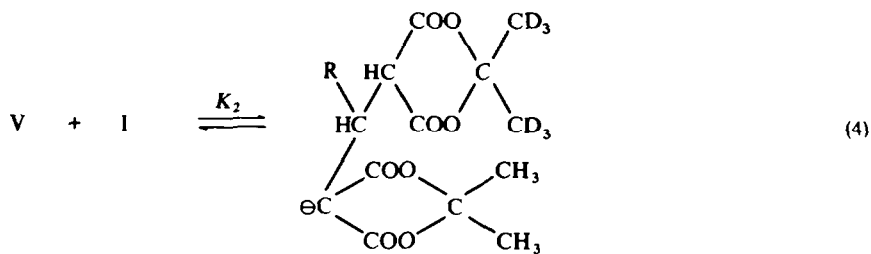
* Mittelwerte aus 3 Messungen; die Fehlergrenze beträgt aus apparativen Gründen etwa $\pm 10\%$.

Der nun zu beschreibende Reaktionsmechanismus soll es ermöglichen, unbekannte kinetische Parameter zu bestimmen; die Gesamtgleichung (2) lässt sich in die folgenden Gleichungen (3–8) unterteilen.

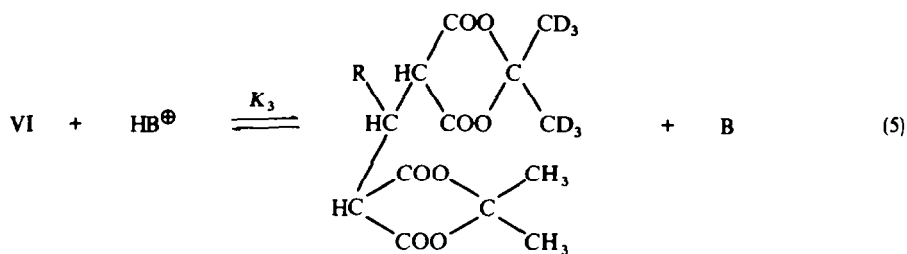
Die Gleichgewichtskonstanten K_m entsprechen den Quotienten aus den Teilgeschwindigkeitskonstanten k_m/k'_m ; da VI, VII und VIII während des Reaktionsablauf-



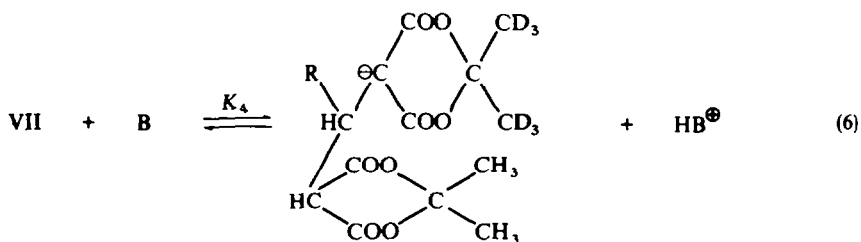
V



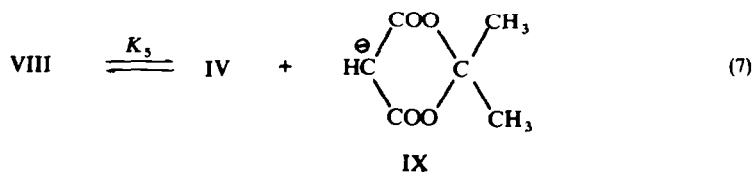
VI



VII



VIII



IX



fes nicht messbar auftreten, ist deren Konzentration und damit auch deren Konzentrationsänderung sicher sehr klein; man kann daher dafür die Bedingungen eines stationären Zustandes anwenden. Die Gleichungen (3) und (8) können als sehr schnelle vor- bzw. nachgelagerte Gleichgewichtsreaktionen betrachtet werden. Da man sicherlich ohne grossen Fehler die jeweiligen Teilgeschwindigkeiten für die nicht-deutierten bzw. deutierten Komponenten gleichsetzen kann, erhält man somit für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[\text{IV}]}{dt} = \frac{[\text{B}](\text{I})[\text{II}] - [\text{III}][\text{IV}]}{2K_5K_6 \left\{ \frac{1}{k_3} + \frac{[\text{HB}^\oplus]}{k_5} \right\}} \quad (9)$$

bzw.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(a-x)(b-x) - x^2}{A} \quad (10)$$

Da hier der pH-Wert am Anfang und am Ende der Reaktion gleich ist, kann man A als unabhängig von t betrachten und Gleichung (10) integrieren; man erhält somit:

$$x = \frac{a \cdot b}{a + b} (1 - e^{-(a+b)t/A}) \quad (11)$$

für $t \rightarrow \infty$ wird

$$x = \frac{a \cdot b}{a + b} \quad (12)$$

Als Halbwertszeit für die Reaktion wird definiert

$$x = \frac{x_0 + x_\infty}{2}; \quad \tau = \frac{A \cdot \ln 2}{a + b} \quad (13)$$

Aus (9) bzw. (10) erhält man:

$$k = \frac{1}{A} = \frac{k_2 \cdot K_s(\text{II})}{2[\text{H}^\oplus]} \cdot \frac{1}{1 + k_5/k_3[\text{HB}^\oplus]} \quad (14)$$

Gleichung (14) lässt sich dann noch vereinfachen, wenn man von den beiden additiven Termen einen gegen den anderen vernachlässigen kann; daraus ergibt sich:

$$\bar{k} = \frac{k_3 \cdot K_2 \cdot K_s(\text{II}) \cdot K_B \cdot [\text{B}]}{2K_w}; \quad 1 \ll \frac{k_5}{k_3[\text{HB}^\oplus]} \quad (15)$$

oder aber

$$\bar{k} = \frac{k_2 \cdot K_s(\text{II})}{2[\text{H}^\oplus]}; \quad 1 \gg \frac{k_5}{k_3[\text{HB}^\oplus]} \quad (16)$$

Abgesehen davon, dass Gleichung (16) die Proportionalität $\bar{k} \approx K_B \approx 1 [\text{H}^\oplus]$ richtig wiedergibt, kann man aus den experimentellen Messwerten und aus den aus der

Literatur bekannten Teilgeschwindigkeiten bzw. Gleichgewichtskonstanten ebenfalls annähernd die Gültigkeit der Gleichungen (15) und (16) überprüfen; mit den Werten⁸ $k_3 = 10^5$ und $K_2(\text{II}) = 10^{-5}$ erhält man für Gleichung (15):

$$\bar{k} \approx 10^{-2} \rightarrow K_2 \approx 2 \cdot 10^{-10}$$

und für Gleichung (16)

$$k_2 \approx 2 \cdot 10^{-1}$$

Vergleicht man nun diese Werte mit den kinetischen Daten für den Additionsschritt, die aus der Literatur^{2,3} bekannt sind, so erscheint auch hier wieder nur das Ergebnis aus Gleichung (16) plausibel: Die Gleichgewichtskonstanten für den Additionsschritt liegen in der Größenordnung von 10^2 – 10^0 ; hingegen beträgt die Teilgeschwindigkeitskonstante für denselben Schritt etwa $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-4} 1/Mol.sek. dies aber in Fällen, wo die α,β -ungesättigte Carbonylkomponente eine wesentlich schwächere Lewissäure und die Methylenkomponente eine schwächere CH-Säure sind.

Die Kenntnis genügender kinetischer Parameter von Michael- und Knoevenagel-Reaktion soll es ermöglichen, auch solche Systeme kinetisch zu untersuchen, wo diese beiden Reaktionen in Konkurrenz auftreten;⁹ über derartige Versuche soll zu späterer Zeit berichtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel

Ia wurde nach der Literaturangabe¹⁰ dargestellt; Meldrumsäure-d₆ wurde aus Malonsäure und Aceton-d₆ (Merck) analog der Literaturvorschrift für die undeuterte Verbindung¹¹ dargestellt; der Deuterierungsgrad wurde aus dem Kernresonanz- und dem Massenspektrum zu etwa 93% ermittelt. Benzol (p.a. Merck) wurde über eine Kolonne destilliert.

Kinetik der Michael-Addition-Eliminierung

Je 0.01 mMol Ia und II wurden in 0.5 ml C₆H₆ gelöst; nach Optimierung der Integralkurve im Bereich = 2.0–1.5 ppm auf dem Varian-HA-100-Kernresonanzspektrometer wurde eine Lösung der entsprechenden Base in 0.5 ml C₆H₆ zugegeben, daraufhin wurden die Integralkurven zu verschiedenen Zeitpunkten gefahren, wobei aus der Abnahme des Absorptionssignals der (Me)₂C-Protonen von Ia bzw. der Zunahme des korrespondierenden Signals in III die jeweiligen Konzentrationen von Ia und III bestimmt werden können. Die Berechnung der Halbwertszeit und der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt mit Hilfe der Gleichungen (13) bzw. (14).

LITERATUR

- ¹ A. Michael. *J. Prakt. Chem.* **35**, 349 (1887)
- ² H. Becker. G. Bergmann und L. Szabo. *Ibid.* **37**, (1968)
- ³ K. T. Finley, D. R. Call, G. V. Sovocool und W. J. Hayles. *Can. J. Chem.* **45**, 571 (1967)
- ⁴ P. Margaretha, P. Schuster und O. E. Polansky. *Tetrahedron* **27**, 71 (1971)
- ⁵ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely. *Ibid.* Suppl. 8, Part II, 463 (1966)
- ⁶ F. Kunz, P. Margaretha und O. E. Polansky. *Chimia* **24**, 165 (1970)
- ⁷ P. Margaretha. *Tetrahedron Letters* 1449 (1970)
- ⁸ M. Eigen. *Angew. Chem.* **75**, 504 (1963)
- ⁹ P. Schuster und O. E. Polansky. *Mh. Chem.* **99**, 1234 (1968)
- ¹⁰ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely. *Ibid.* **95**, 53 (1964)
- ¹¹ D. Davidson und S. A. Bernard. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3425 (1948)