

Intramolekulare Michael-Addition der 1-Acyl-1'- -cinnamoylferrocene. II. Kinetisches Studium

P. ELEČKO

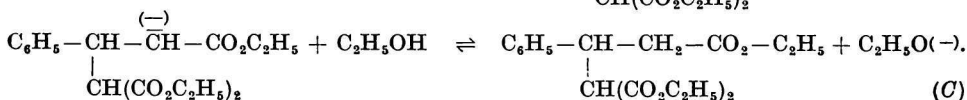
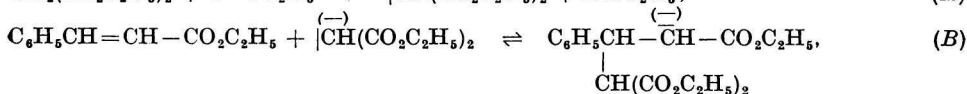
*Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 30. September 1968
In revidierter Form am 20. Dezember 1968

Es wurde der Verlauf der intramolekularen Michael-Cyclisierung der 1-(*p*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene und der 1-(*m*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene in Abhängigkeit von den Substituenten an der Phenylgruppe einem Studium unterzogen. Dabei wurde festgestellt, daß diese Reaktion eine Reaktion erster Ordnung ist und daß deren Geschwindigkeit vom Substituenten abhängt. Durch die Korrelation $\log k$ gegenüber den Hammettschen σ -Konstanten wurden die Werte ρ 1,82 bei 25°C, 1,87 bei 30°C, 1,79 bei 35°C und 1,70 bei 40°C erhalten. Es wurde festgestellt, daß die Werte der Aktivierungsenergie verhältnismäßig wenig von den Substituenten abhängig sind.

The effect of phenyl group substituents to the reaction course of the intramolecular Michael cyclization of 1-(*p*-X-phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocenes and 1-(*m*-X-phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocenes was examined. It has been found out that this is a first order reaction and its reaction rate is substituent determined. The correlation of the $\log k$ to Hammett σ constants afforded ρ values as follows: 1.82 at 25°C, 1.87 at 30°C, 1.79 at 35°C and 1.70 at 40°C. The activation energy values were found to be relatively little substituent dependent.

Patai, Weinstein und Rapport [1] unterwarfen die Addition des Malonsäurediäthylesters an den Zimtsäureäthylester unter Katalyse von Natriumäthoxid einem Studium. Sie bestätigten den ursprünglich von *Ingold* [2] vorgeschlagenen Mechanismus der Michael-Reaktion, wo die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe die Addition des Anions an die ungesättigte Verbindung *B* ist:



Zu analogen schlußfolgerungen gelangten auch weitere Autoren [3, 4].

Furdik und *Toma* [5] stellten bei der Addition des Cyanessigsäureäthylesters an Chalkone des Typs $\text{Fc}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ (Fc = Ferrocenyl; Ar = Phenyl, *p*-Chlorphenyl, *p*-Fluorphenyl, *p*-Cyanophenyl, *p*-Nitrophenyl, *p*-Methoxyphenyl) fest, daß diese Reaktion im Hinblick auf das Chalkon eine solche erster Ordnung ist und die Reaktionsgeschwindigkeit vom Substituenten abhängt. Dieselben Autoren stellten auch fest, daß sich $\log k$ mit den Hammettschen σ -Konstanten in eine Korrelation bringen läßt.

In unserer Arbeit haben wir kinetische Messungen der intramolekularen Michael-Addition der 1-(*p*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene und der 1-(*m*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene durchgeführt.

Experimenteller Teil

Sämtliche 1-(*p*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene und 1-(*m*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene haben wir durch Friedel-Crafts-Acylierung des Cinnamoylferrocens mit Phenyllessigsäurechloriden unter Katalyse wasserfreien AlCl_3 gemäß [6] hergestellt. Die Proben haben wir durch Chromatographie auf einer Silikagelsäule (Silikagel CH der Fa. Lachema, Nationalunternehmen, Brno) und durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Aceton-Petroläther (75 : 25) gereinigt.

Wir verwendeten Methylalkohol in p. a. Reinheit der Fa. Lachema, Nationalunternehmen, Brno. Der Alkohol wurde durch Auflösen von 2% Natrium und anschließendes Umdestillieren getrocknet [7].

Natriummethoxid haben wir durch Auflösen von Natrium in absolutem Methylalkohol unterm Rückflußkühler mit einem Chlorealciumröhrchen hergestellt. Den Gehalt an Methoxid haben wir durch Titration mit Schwefelsäure festgestellt.

Geräte und Methodik der Messung

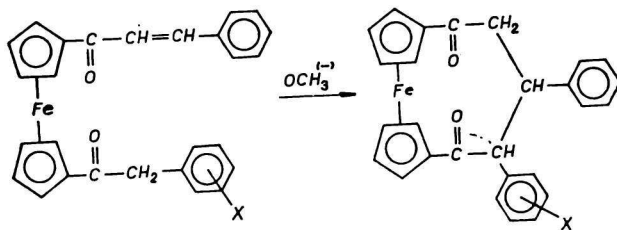
Die kinetischen Messungen haben wir auf einem Prismen-Spektrophotometer Spektromom 201 (Fa. MOM, Budapest) durchgeführt. Die Spektren der Stoffe haben wir in methyllkoholischen Lösungen mit einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-5}$ M gemessen. Die kinetischen Messungen haben wir in absolutem Methanol in einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-5}$ M ausgeführt und als Katalysator haben wir Natriummethoxid mit einer Konzentration von $1,7 \cdot 10^{-2}$ M benutzt. Die Reaktion haben wir mit Hilfe der Abnahme der Absorbanz der Ausgangsprodukte beim Maximum 310 nm verfolgt.

Die kinetischen Messungen haben wir in einem Ultrathermostaten bei Temperaturen von 25, 30, 35 und 40°C durchgeführt. Die Temperatur wurde in einem Intervall von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ gehalten und die Proben wurden in geeigneten Zeitintervallen entnommen.

Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit war unsere Zielsetzung auf die Kinetik der intramolekularen Michael-Addition der 1-(*p*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene und der 1-(*m*-X-Phenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene in Abhängigkeit vom Substituenten an der Phenylgruppe gerichtet.

Wie man aus Schema 1 ersehen kann, ist diese Reaktion dadurch interessant, daß sowohl die passive (Doppelbindung) als auch die aktive Komponente Bestandteil des gleichen Moleküls ist. Bei der Reaktion untersuchen wir den Einfluß des Substituenten, der sich auf der aktiven Komponente der Reaktion befindet.



Vorhergegangene Messungen erbrachten die Bestätigung, daß die Cyclisierung im Hinblick auf den Ausgangsstoff eine Reaktion erster Ordnung ist und daß die von uns angewandten Bedingungen zu einem Gleichgewicht drängen. Dies stimmt mit jenen Arbeiten überein, die sich mit dem Studium der Michael-Addition beschäftigen [1] (Abb. 1).

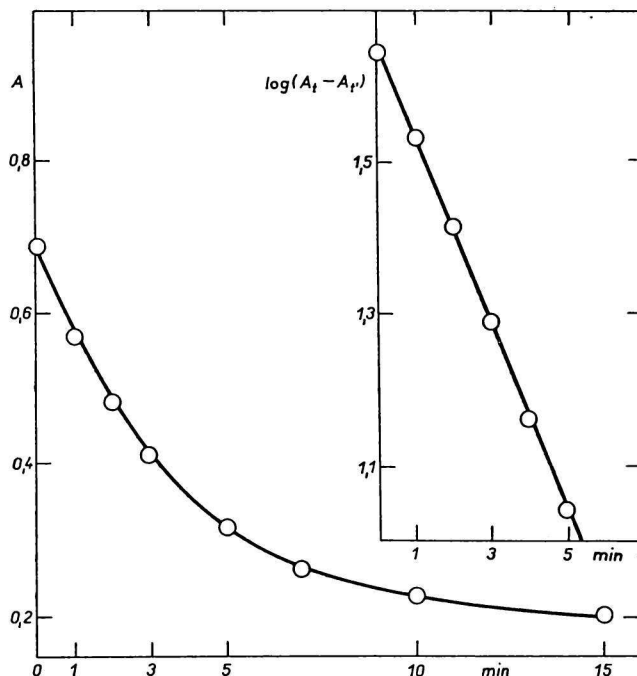


Abb. 1. Verlauf der Cyclisierung des 1-(*p*-Fluorphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocens ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (40°C).

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten haben wir die *Guggenheim*-sche Methode [8, 9] benutzt und haben diese Konstanten nach folgender Formel berechnet:

$$2,303 \log (A_t - A_{t'}) = -k \cdot t + \text{const.}$$

A_t = Absorbanz in der Zeit t

$A_{t'}$ = Absorbanz in der Zeit t'

Das Zeitintervall $t - t'$ war stets größer als die Halbwertszeit der gegebenen Reaktion. Aus den in Tabelle 1 angeführten Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dem am Benzolkern befindlichen Substituenten abhängig ist.

Die Anwesenheit von Elektronendonator-Substituenten erschwert den Verlauf der Reaktion, was aus der kleineren Geschwindigkeitskonstanten zu ersehen ist und zugleich der Umkehrreaktion Vorschub leistet.

Tabelle 1

Intramolekulare Michael-Addition der 1-Arylacetyl-1'-cinnamoylferrocene

Nr.	Aryl	σ	40°C	35°C	30°C	25°C	E [kcal mol ⁻¹]
			$k \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	$k \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	$k \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	$k \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	
1	Phenyl	0	11,92 ± 0,17	8,27 ± 0,41	6,21 ± 0,69	4,83 ± 0,07	11,0 ± 0,1
2	<i>p</i> -Fluorphenyl	0,06	27,92 ± 0,47	20,55 ± 0,47	13,95 ± 0,07	10,15 ± 0,064	12,6 ± 0,1
3	<i>p</i> -Chlorphenyl	0,23	54,70 ± 1,63	40,13 ± 0,69	28,34 ± 2,98	20,63 ± 0,67	11,9 ± 0,1
4	<i>p</i> -Bromphenyl	0,23	55,18 ± 0,98	44,46 ± 1,11	30,36 ± 0,60	24,76 ± 0,09	11,2 ± 1,5
5	<i>p</i> -Chlorphenyl	0,37	58,56 ± 1,40	49,32 ± 1,11	35,97 ± 0,95	26,02 ± 0,36	10,1 ± 0,1
6	<i>m</i> -Bromphenyl	0,39	61,71 ± 4,08	58,59 ± 1,38	36,03 ± 0,0	28,30 ± 0,72	9,8 ± 0,0
7	<i>m</i> -Jodphenyl	0,35	60,17 ± 1,75	48,04 ± 1,23	37,64 ± 1,29	27,60 ± 0,23	10,5 ± 0,6
8	<i>p</i> -Tolyl	-0,17	8,67 ± 0,25	6,55 ± 0,69	4,34 ± 0,18	3,43 ± 0,98	11,4 ± 0,2
9	<i>m</i> -Tolyl	-0,07	10,37 ± 0,28	7,83 ± 0,17	5,15 ± 0,17	3,77 ± 0,07	12,3 ± 0,3
10	<i>p</i> -Methoxyphenyl	-0,27	9,29 ± 0,07	8,12 ± 0,23	5,23 ± 0,14	4,04 ± 0,02	10,2 ± 0,4
11	<i>m</i> -Methoxyphenyl	0,12	14,43 ± 0,39	11,69 ± 0,15	7,89 ± 0,53	5,56 ± 0,04	11,2 ± 0,6

Die angeführten σ sind Konstanten der Substituenten am Benzolkern.

Der Einfluß der Substituenten zeigte sich klar, als wir $\log k$ gegenüber den Hammettschen σ -Konstanten [10] in Korrelation gebracht haben. Für die Korrelation benutzten wir die Konstanten gemäß [11].

Die angeführten Korrelationen haben wir für vier Temperaturen (25, 30, 35 und 40°C) durchgeführt, und nach der Bearbeitung gemäß [10] haben wir folgende Abhängigkeiten erhalten:

$$\log k/k_0 = \rho \cdot \sigma.$$

Für die Temperatur 25°C:	$\rho = 1,82$	$S_\rho = 0,15$	$r = 0,98$	$S = 0,09$
30°C:	$\rho = 1,87$	$S_\rho = 0,18$	$r = 0,97$	$S = 0,10$
35°C:	$\rho = 1,79$	$S_\rho = 0,03$	$r = 0,99$	$S = 0,02$
40°C:	$\rho = 1,70$	$S_\rho = 0,20$	$r = 0,96$	$S = 0,12$

In die Korrelation haben wir nicht die Werte für 1-(*p*-Methoxyphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen und 1-(*m*-Methoxyphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen (schwarze

Punkte in Abb. 2) einbezogen. In einem Fall bei 25°C haben wir in die Korrelation diese beiden Werte genommen und die Abhängigkeit in den Werten $\rho = 1,53$, $S_\rho = 0,55$, $r = 0,91$ festgestellt.

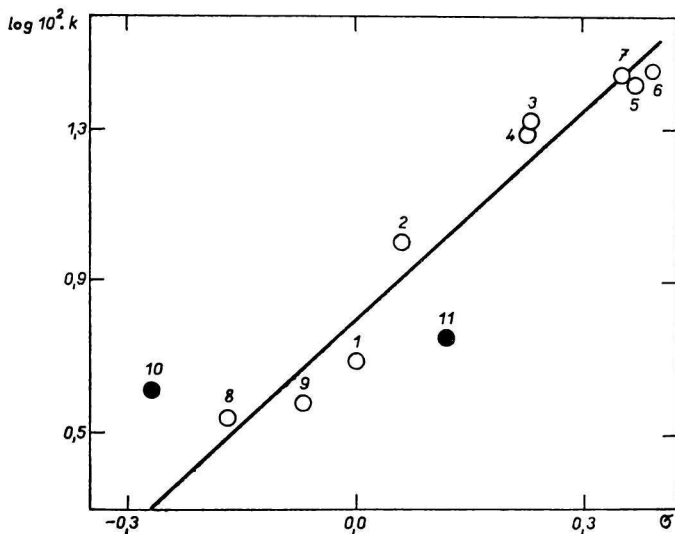


Abb. 2. Abhängigkeit $\log k \cdot 10^2$ vom σ für 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene bei 25°C (die Ziffern sind übereinstimmend mit den Ziffern in Tabelle 1).

Würde man im Fall des 1-(*m*-Methoxyphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocens den Wert σ für die *m*-Methoxy-Gruppe 0,047 wählen, den einige Autoren [13] als σ^+ -Wert angeben, dann würde der gemessene Wert genau in die Korrelation fallen. Zu analogen Ergebnissen gelangte auch [12] bei der Addition des α -Cyanbuttersäureäthylesters an Chalkone.

Wie aus den angeführten Werten hervorgeht, ist ρ stets positiv, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit steigt an mit steigendem Elektronenakzeptorvermögen des Substituenten. Daraus geht hervor, daß die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe einer der folgenden Prozesse ist:

1. das acidobasische Gleichgewicht zwischen 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen und Natriummethoxid;
2. die eigentliche Cyclisierung (Michael-Addition). Bei dieser muß angenommen werden, daß sich der Einfluß des Substituenten über das gebildete Anion bis an das Reaktionszentrum überträgt;
3. die Kombination der beiden ersten Prozesse. Bei den Elektronendonator-Substituenten das acidobasische Gleichgewicht und bei den Elektronenakzeptor-Substituenten die Michael-Addition.

Um sich zu überzeugen, daß die Reaktion nach dem gleichen Mechanismus verläuft, d. i. daß der Fall 3 als ausgeschlossen erscheint, führten wir den *Exner*-Test [14] durch. Bei der Korrelation $\log k_{40^\circ}$ gegenüber $\log k_{25^\circ}$ erhielten wir eine annähernd

lineare Abhängigkeit mit den Werten $b = 1,03$, $r = 0,99$, $S_b = 0,04$. Da die Reihenfolge der Punkte nicht durcheinandergeworfen ist, kann man auf alle Punkte als auf eine Reaktionsserie blicken (Abb. 3).

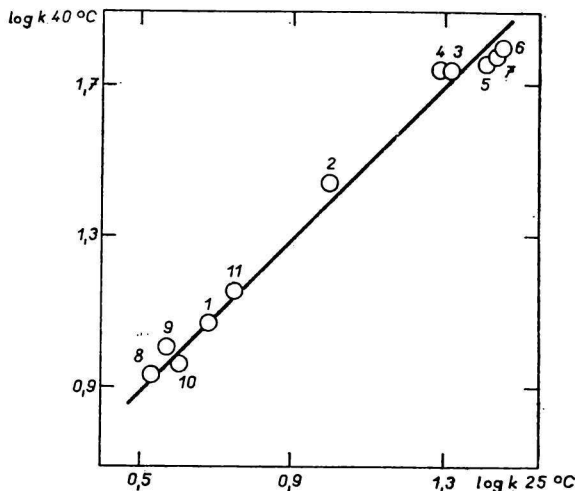


Abb. 3. Abhängigkeit $\log k_{40^\circ}$ gegenüber $\log k_{25^\circ}$ (die Ziffern sind übereinstimmend mit den Ziffern in Tabelle 1).

Die acidobasische Gleichgewichtsreaktion zwischen dem 1-(Arylacetyl)-1'-cinamoylferrocen und Natriummethoxid wird anscheinend keine wesentliche Rolle spielen, weil sich, wie bekannt [12], das Gleichgewicht zwischen α -Cyanbuttersäureäthylester und Natriummethoxid augenblicklich einstellt. Ein indirekter Nachweis dafür ist auch die höhere Geschwindigkeitskonstante für das *p*-Methoxy-Derivat. Falls das Gleichgewicht die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen würde, dann müßte die Geschwindigkeitskonstante für dieses Derivat zu niedrigeren Werten sinken.

Wenn angenommen wird, daß die Addition des Anions an den β -Kohlenstoff der Mehrfachbindung die Geschwindigkeit bestimmt, dann läßt sich die höhere Reaktionsgeschwindigkeit für das *p*-Methoxy-Derivat erklären. Im Anion, welches den eigentlichen attackierenden Faktor darstellt, gelangt die Methoxy-Gruppe in Konjugation mit dem Anion und so kann deren -I- oder -Id-Effekt zur Geltung gelangen. Ein analoges Verhalten der Alkoxy-Gruppen ist bekannt, wenn diese direkt an den Cyclopentadienring des Ferrocens gebunden sind [15–17]. Es wurde errechnet, daß auf jedem Cyclopentadienring 0,3 e lokalisiert ist [18]. Man kann eine gewisse Analogie im Verhalten der Methoxy-Gruppe mit unserem Fall erwarten.

Aus den Werten ρ im angeführten Temperaturintervall ist zu ersehen, daß sie nicht von der Temperatur abhängen. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Werten der Aktivierungsenergien wider (Tabelle 1), die sehr nahe für Stoffe mit Elektronendonator- und auch mit Elektronenakzeptor-Substituenten sind, ebenso auch aus dem Wert b , der nahe zu eins liegt.

Literatur

1. Patai S., Weinstein S., Rapport Z., *J. Chem. Soc.* **1962**, 1741.
2. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii. (Fragen der Struktur und des Mechanismus in der organischen Chemie.)* S. 622. Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag 1957.
3. Finley K. T., Call D. R., Sovocool G. V., Hayles W. J., *Can. J. Chem.* **45**, 571 (1967).
4. Hine J., Kaplan L. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2915 (1960).
5. Furdík M., Toma Š., *Chem. Zvesti* **20**, 326 (1966).
6. Elečko P., *Chem. Zvesti* **23**, 198 (1969).
7. Keil B. (Herausgeber), *Laboratorní technika organické chemie. (Laboratoriumstechnik der organischen Chemie.)* 2. Aufl., S. 746. Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag 1963.
8. Guggenheim E. A., *Phil. Mag.* **2**, 539 (1926).
9. Frost A. A., Pearson R. G., *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, S. 45. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
10. Jaffee H. H., *Chem. Rev.* **63**, 191 (1953).
11. McDaniel D. H., Brown H. C., *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
12. Toma Š., unveröffentlichte Ergebnisse.
13. Brown H. C., Okamoto Y., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
14. Exner O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29**, 1094 (1964).
15. Gubin S. P., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1966**, 1551.
16. Nefedov M. A., Kursanov D. N., Setkina V. I., Perevalova E. G., Nesmejanov A. N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **166**, 374 (1966).
17. Nesmejanov A. N., Perevalova E. G., Gubin S. P., Kozlovskaja A. G., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **178**, 616 (1968).
18. Šustorovič E. M., Ďatkina M. E., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **133**, 141 (1960).

Übersetzt von K. Ullrich