

DIE pK-WERTE DOPPELBINDUNGSISOMERER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
GEMEINSAMEM CARBANION¹

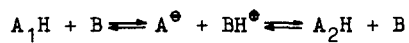
Richard Kuhn und Dieter Rewicki

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

(Received 7 August 1965)

An doppelbindungsisomeren aciden bzw. hochaciden ($pK < 15$)
Kohlenwasserstoffen untersuchen wir die Kinetik und den Mecha-
nismus der basenkatalysierten Isomerisierung sowie die bei
der Bildung der farbigen Carbanionen auftretenden Zeitphäno-
mene. In diesem Zusammenhang ist es bei einigen von 15 Isome-
renpaaren gelungen, die Differenz der pK-Werte der Isomeren
zu bestimmen.

Stellt sich über das gemeinsame Carbanion (A^\ominus) ein Tauto-
meriegleichgewicht zwischen zwei isomeren aciden Kohlenwas-
serstoffen (A_1H bzw. A_2H) in Gegenwart eines großen Über-
schusses an Base (B) ein,



dann sollten - ähnlich wie für Keto-Enol-Tautomere - die
folgenden Beziehungen gelten² :

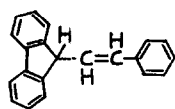
$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{A_1H}} + \frac{1}{K_{A_2H}} \quad \frac{[A_2H]}{[A_1H]} = \frac{K_{A_1H}}{K_{A_2H}}$$

Hierbei bedeuten:

$$K = \frac{[A^\ominus][BH^\oplus]}{[A_1H] + [A_2H]} \quad K_{A_1H} = \frac{[A^\ominus][BH^\oplus]}{[A_1H]} \quad K_{A_2H} = \frac{[A^\ominus][BH^\oplus]}{[A_2H]}$$

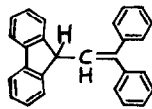
Um die Konisationskonstanten K_{A_1H} und K_{A_2H} zu bestimmen, haben wir bei Kenntnis der Bruttodissoziationskonstanten K die folgenden Wege beschrrieben: A) Ermittlung des Isomerenverhältnisses $[A_2H]/[A_1H]$ nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen den tautomeren Kohlenwasserstoffen und B) Bestimmung von K_{A_1H} aus Messungen vor Einstellung des Gleichgewichts.

Bei den Isomeren a und b der arylsubstituierten Alkene I-III³



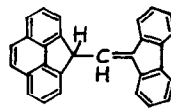
Ia

Schmp. 104-106°



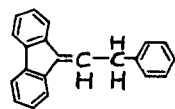
IIa

Schmp. 148-150°



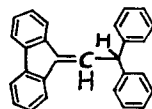
IIIa

Schmp. 196-198°



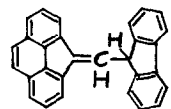
Ib

Schmp. 94-96°



IIb

Schmp. 107-109°



IIIb

Schmp. 252-254°

Ia: $\lambda_{\max} = 302 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8240$)	} Anion: 488 m μ ($\epsilon = 46500$)
Ib: $\lambda_{\max} = 312 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14400$)	
IIa: $\lambda_{\max} = 303 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9100$)	} Anion: 515 m μ ($\epsilon = 30500$)
IIb: $\lambda_{\max} = 316 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17400$)	
IIIa: $\lambda_{\max} = 346 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1980$)	} Anion: 558 m μ ($\epsilon = 125000$)
IIIb: $\lambda_{\max} = 376 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4400$)	

haben wir zunächst Methode A angewandt. Die Brutto-pK-Werte von I bzw. II, auf Wasser bezogen, haben wir mit den von Bowden und Stewart⁸ angegebenen H₋-Werten im System Dimethylsulfoxyd (DMSO)/Äthanol mittels der Beziehung

$$pK = H_- + \log \frac{[HA]}{[A^{\ominus}]}$$

bestimmt. Es ergab sich für I: pK = 17.2, für II: pK = 17.95⁹.

Die Kohlenwasserstoffe IIIa-b sind in DMSO (bis 20 Mol-%)/Äthanol nur wenig löslich und das entsprechende Carbanion ist unter diesen Bedingungen so unbeständig, daß der Brutto-pK-Wert von III nach Bowden und Stewart⁸ nicht genau bestimmt werden konnte (pK ~ 14). Wir haben daher durch einen Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $AH + B \rightleftharpoons A^{\ominus} + BH^{\oplus}$ in DMSO/Tri-n-propylamin ($c_{\text{Amin}} = 10^{-3}$ m) die relative Acidität von III und einigen ähnlichen Kohlenwasserstoffen gegenüber 9-Cyan-fluoren ermittelt; letzteres besitzt einen pK-Wert 11.41, womit sich für die Kohlenwasserstoffe die folgenden pK-Werte ergeben:

Kohlenwasserstoff	Anion λ_{max} (ϵ) ¹	Relative Acidität	pK
Bis-biphenylen-propen ⁶	559 m μ (1.13·10 ⁵)	1	14.15
III	558 m μ (1.25·10 ⁵)	1.6	13.95
Fluoraden ¹⁰	564 m μ (5.35·10 ³)	2.5	13.75 ¹¹
9-Cyan-fluoren	421 m μ (2.21·10 ³)	550	11.41 ⁸

Auf spektrophotometrischem Weg (die $\lambda_{\max}(\epsilon)$ -Werte sind unter den Formeln angegeben) wurde bei den Kohlenwasserstoffen I-III weiterhin das Verhältnis $[A_2H]/[A_1H]$ bestimmt, welches sich in DMSO über eine geringe Anionkonzentration schließlich einstellt. Dieses Verhältnis ist vom Äthanolgehalt der zur Bestimmung der pK-Werte verwendeten DMSO/Äthanol-Gemische (bis ca. 50 Mol-% Äthanol) praktisch unabhängig. Es beträgt:

$$\frac{[Ia]}{[Ib]} \approx \frac{1}{99} \quad \frac{[IIa]}{[IIb]} = \frac{26}{74} \quad \frac{[IIIa]}{[IIIb]} = \frac{26}{74}$$

Das Verhältnis der Tautomeren, wie es der thermodynamisch bestimmten Gleichgewichtslage entspricht, weicht sehr stark von dem Bildungsverhältnis der Isomeren bei kinetisch kontrollierten Reaktionen des gemeinsamen Carbanions ab. Überführt man die Kohlenwasserstoffe I-III in DMSO mit Kalium-tert.-butylat vollständig in die Kaliumverbindungen und säuert rasch an, so ergeben sich folgende Mengenverhältnisse der Kohlenwasserstoffe:

$$\frac{[Ia]}{[Ib]} = \frac{70}{30} \quad \frac{[IIa]}{[IIb]} = \frac{93}{7} \quad \frac{[IIIa]}{[IIIb]} = \frac{41}{59}$$

Hiermit stimmen auch die Methylierungsergebnisse mit $CH_3J/BaO/Ba(OH)_2$ in Dimethylformamid überein: Aus dem roten Anion von IIa bzw. IIb wird praktisch ausschließlich das Methylderivat⁵ von IIa gebildet, während das rote Anion von IIIa bzw. IIIb die entsprechenden Methylderivate⁷ im Verhältnis von ca. 35:55 liefert.

Mit den oben bestimmten Gleichgewichtswerten von $[A_2H]/[A_1H]$ errechnen sich unter Berücksichtigung der Bruttodissoziationskonstanten K für die Kohlenwasserstoffe I-IIIa,b die folgenden, auf Wasser bezogenen pK-Werte:

Ia: pK \leq 15.2	IIa: pK = 17.37	IIIa: pK = 13.37
Ib: pK = 17.2	IIb: pK = 17.83	IIIb: pK = 13.83

Eine Prüfung der so nach Methode A ermittelten pK-Differenzen zwischen den Isomeren ist nach Methode B möglich, wenn bei Kenntnis der Bruttodissoziationskonstanten K noch eine der Konstanten K_{A_1H} oder K_{A_2H} bestimmt werden kann. Voraussetzung hierfür ist, daß die Geschwindigkeit der Carbanionbildung unter den Meßbedingungen erheblich größer ist als die Isomerisierungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe. Aus diesem Grund haben wir versucht, die Einstellung des Gleichgewichts bei der Messung der Bruttoacidität kinetisch zu verfolgen.

Bei $Ia \rightleftharpoons Ib$ war eine solche kinetische Untersuchung mit herkömmlichen Mitteln nicht möglich, denn das Tautomeriegleichgewicht stellte sich in weniger als 15 Sek. ein [Ia in DMSO (35 Mol-%)/Äthanol/ 10^{-2} m $NaOC_2H_5$, d.h. unter den Meßbedingungen der Bruttoacidität von I]. Es fiel jedoch auf, daß Ia unmittelbar nach Herstellung der Lösung eine kräftige Orangefärbung lieferte, deren Intensität schnell auf ca. 1/10, den Gleichgewichtswert, absank. Im Falle von Ib war dieses Phänomen nicht zu beobachten.

Langsamer verlief die Gleichgewichtseinstellung des Isomerenpaares $IIa \rightleftharpoons IIb$ unter den Meßbedingungen der Brutto-

acidität; (Abb. 1). Mit einer Halbwertszeit von ca. 2.5 Min. lagert sich IIa in IIb um (Kurve 1); die Anionkonzentration sinkt schließlich auf ca. $1/3$ des Anfangswertes ab (Kurve 2). Extrapoliert man die Kurve 2 auf den Zeitpunkt $t = 0$, so ergibt sich für IIa ein pK-Wert 17.38, in Übereinstimmung mit dem nach Methode A berechneten Wert. Unterbricht man die Reaktion unmittelbar nach Herstellung der Lösung durch Säurezusatz, so erhält man praktisch nur IIa zurück. Nach Methode B wurde somit der pK-Wert von IIa gemessen.

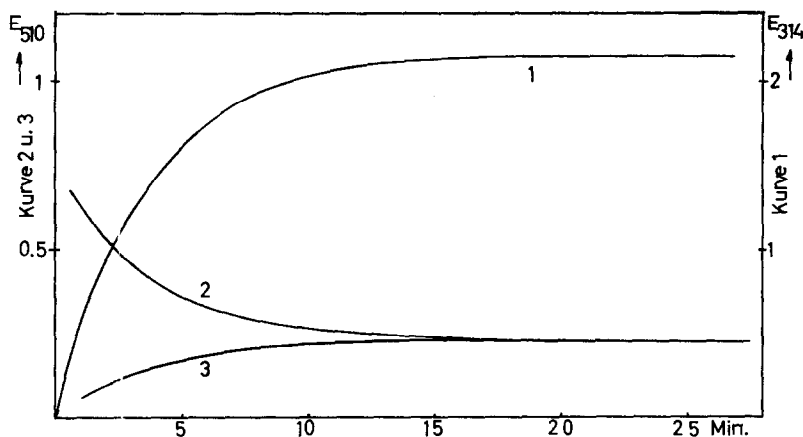


Abbildung 1. Spektralphotometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIb}$ in DMSO (45 Mol-%) / Äthanol / 10^{-2} m NaOC_2H_5 bei 25°C . Gesamtkonzentration an II: $35 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, Schichtdicke: 0.5 cm. - Kurve 1: Zunahme der Konzentration an IIb (Ausgangsverbindung IIa); Kurve 2: Abnahme der Anionkonzentration (Ausgangsverbindung IIa); Kurve 3: Zunahme der Anionkonzentration (Ausgangsverbindung IIb)

Das Gleichgewicht $\text{IIIa} \rightleftharpoons \text{IIIb}$ stellt sich in DMSO/Tri-n-propylamin noch wesentlich langsamer ein (Halbwertszeit: 60 Min.). Infolge der günstigen relativen Lage von Anion- und Kohlenwasserstoffabsorptionsbanden können hier die Anionkonzentration und die Konzentration der Isomeren in einem Ansatz spektralphotometrisch verfolgt werden (Abb.2). Die Anionkonzentration durchläuft ein Maximum, wenn man von dem acideren Isomeren IIIa ausgeht, und sinkt schließlich auf den Gleichgewichtswert ab (Kurve 2). Extrapoliert man wiederum auf den Zeitpunkt $t = 0$, so ergibt sich für IIIa ein pK-Wert 13.5, in annähernder Übereinstimmung mit dem nach Methode A erhaltenen Wert.

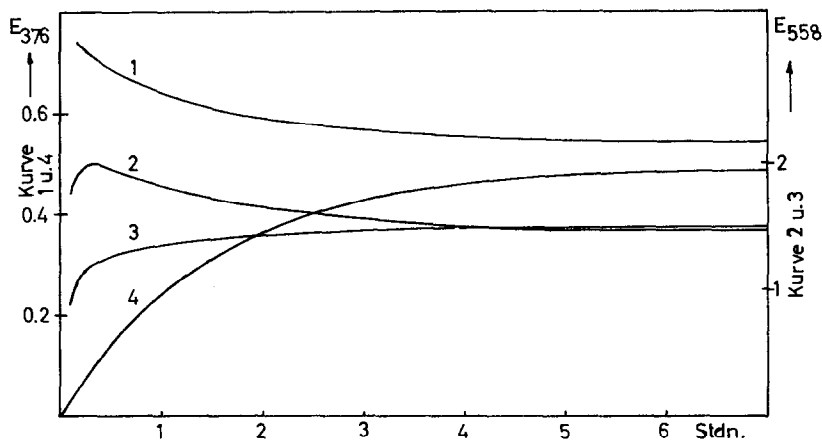


Abbildung 2. Spektralphotometrische Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung $\text{IIIa} \rightleftharpoons \text{IIIb}$ in DMSO/Tri-n-propylamin ($c_{\text{Amin}} = 10^{-3}$ m) bei 22.5° C. Gesamtkonzentration an III: $36 \cdot 10^{-5}$ Mol/l (Kurve 1 und 3) bzw. $32 \cdot 10^{-5}$ Mol/l (Kurve 2 und 4), Schichtdicke: 0.5 cm. - Kurve 1 bzw. 4: Verlauf der Konzentration

an IIIb (Ausgangsverbindung: IIIb bzw. IIIa); Kurve 2 bzw. 3: Verlauf der Anionkonzentration (Ausgangsverbindung: IIIa bzw. IIIb)

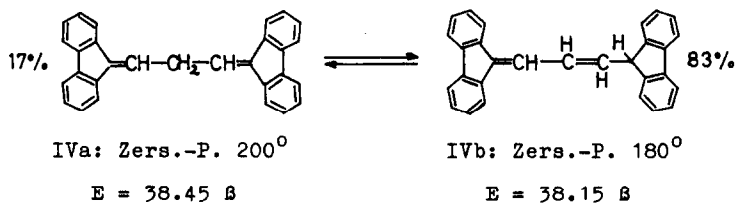
Unsere Meßergebnisse stimmen für I-III mit Berechnungen nach der einfachen HMO-Theorie qualitativ überein. Entsprechend den gesamten π -Elektronenenergien (E)¹²

Ia: E = 26.80 eV IIa: E = 34.80 eV IIIa: E = 38.67 eV
 Ib: E = 27.22 eV IIb: E = 35.22 eV IIIb: E = 38.68 eV

liegt das Gleichgewicht Ia \rightleftharpoons Ib völlig auf der Seite des energieärmeren (π -Elektronenenergie-reicheren) Isomeren b. Dies gilt sowohl für DMSO wie für Benzol als Lösungsmittel. Ia lagert sich an saurem Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe 1) quantitativ in Ib um. Auch die Lage des Gleichgewichts IIIa \rightleftharpoons IIIb entspricht der einfachen HMO-Theorie.

Streitwieser jr.¹³ hat eine Korrelation zwischen den pK-Werten von Kohlenwasserstoffen und dem Gewinn an Delokalisierungsenergie, der mit dem Übergang in das Carbanion verbunden ist, angegeben. Danach sollte Ia um Zehnerpotenzen acider als Ib und IIa acider als IIb sein, während die Acidität von IIIa diejenige von IIIb nur wenig übertreffen sollte. Diese Erwartungen werden durch unsere Messungen weitgehend bestätigt.

Bei drei anderen Isomerenpaaren aber, z.B. bei IVa \rightleftharpoons IVb¹⁴, sind unsere Befunde den Ergebnissen der einfachen HMO-Theorie entgegengesetzt. Nach dieser sollte das 1.3-Dien IVb gegenüber dem 1.4-Dien im thermodynamischen Gleichgewicht völlig zurücktreten; das 1.3-Dien sollte um mehrere Zehnerpotenzen acider



sein als das 1.4-Dien. Aus dem in Gegenwart einer geringen Anionkonzentration sich einstellenden Gleichgewicht 1.3-Dien : 1.4-Dien = 83 : 17 (in DMSO) folgt jedoch ein etwas höherer Energieinhalt des Isomeren IVa und eine pK-Differenz von <1. Auch unsere Ergebnisse am Bis-[3.4.5.6-dibenzo-fluorenylidemethyl]-methan¹⁵ und am Tris-biphenylvinyl-methan¹⁵ zeigen, daß die von Streitwieser jr. unter vereinfachenden Annahmen abgeleitete Korrelation nicht in allen Fällen befriedigt.

Auffallend ist die von uns beobachtete geringe Geschwindigkeit, mit der sich in DMSO nach Zusatz der tertiären Base die farbigen Carbanionen bilden. Die Entstehung der Anionen kann mit freiem Auge verfolgt werden. Vermutlich müssen die Moleküle solcher Kohlenwasserstoffe, ehe sie das Proton abgeben, unter erheblicher Deformation tetraedrischer Bereiche erst energiereichere Konformationen annehmen; etwa solche, in denen das sich bildende eingebnete Anion geometrisch schon vorgebildet erscheint.

LITERATUR

1. VIII. Mitteilung über „Hochacide Kohlenwasserstoffe“;
VII. Mitt.: R.Kuhn und D.Rewicki, Liebigs Ann. Chem. 690
(1965), im Druck.
2. R.P.Bell, The Proton in Chemistry, Cornell Univ. Press
1959, S.32.
3. trans-9-Styryl-fluoren (Ia) wurde aus 9-Benzoylmethyl-
fluoren durch LiAlH_4 -Reduktion und Wasserabspaltung mit
HCl/Eisessig erhalten. Die Kohlenwasserstoffe Ib⁴, IIa⁵,
Iib^{5,6} und IIIa,b⁷ wurden an anderer Stelle beschrieben.
4. R.Kuhn und U.Breyer, Liebigs Ann. Chem. 661, 173 (1963).
5. H.Fischer und H.Fischer, Chem.Ber. 97, 2975 (1964).
6. R.Kuhn und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).
7. R.Kuhn, Angew. Chem. 75, 174 (1963).
8. K.Bowden und R.Stewart, Tetrahedron 21, 261 (1965).
9. Für 9-Phenyl-fluoren ergab sich in Übereinstimmung mit
dem Wert von Bowden und Stewart⁸ pK 18.55.
10. H.Rapoport und G.Smolinski, J.Amer.chem.Soc. 82, 935 (1960).
11. Nach Lit.¹⁰ besitzt Fluoraden pK 11 (bez. auf Wasser).
12. Die E-Werte wurden durch Addition der π -Elektronenener-
gien der Teilsysteme errechnet. Zu den π -Elektronenener-
gien der Teilsysteme vgl. R.Zahradnik und Mitarbeiter,
Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 29, 1932 (1964).
13. A.Streitwieser jr., Tetrahedron Letters 1960, Nr. 6, S. 23.
14. R.Kuhn, Angew. Chem. 75, 870 (1963).
15. R.Kuhn, H.Fischer, D.Rewicki und H.Fischer, Liebigs Ann.
Chem. 689 (1965), im Druck.