

Rolf Huisgen, Helmut Seidl<sup>1)</sup> und Ingrid Brüning

1.3-Dipolare Cycloadditionen, II<sup>2)</sup>

## Kinetik und Mechanismus der Nitron-Additionen an ungesättigte Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. September 1968)

Die Additions geschwindigkeit des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons an Äthyl-acrylat zeigt eine geringe inverse Abhängigkeit von der Solvenspolarität. Die Aktivierungsentropien der Additionen an drei Dipolarophile betragen  $-23$  bis  $-32$  Clausius. Die dilatometrisch gemessenen Additions konstanten obigen Nitrons mit 36 Dipolarophilen werden mit Skalen der Dipolarophilen-Aktivität gegenüber anderen 1.3-Dipolen verglichen. Die Additions konstanten von 21 Nitronen mit Äthyl-crotonat erstrecken sich über 5 Zehnerpotenzen. -- Die einstufige Mehrzentren-Addition trägt dem Material am besten Rechnung.

Mechanistische Untersuchungen der Cycloadditionen zahlreicher 1.3-Dipole haben überzeugende Gemeinsamkeiten an den Tag gebracht. Die Fakten befinden sich mit einem einstufigen Mehrzentrenprozeß im Einklang<sup>3,4)</sup>, der im Lichte der Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie thermisch erlaubt ist<sup>5,6)</sup>. Bislang wurden kinetische Resultate und Beiträge zum Mechanismus der Additionen der Azide<sup>7,8)</sup>, Nitrilimine<sup>6)</sup> und Sydnone<sup>9)</sup> beschrieben.

Über den Mechanismus der Cycloadditionen der Azomethin-oxide (Nitronen) liegen nur wenige Äußerungen vor. *Delpierre* und *Lamchen*<sup>10)</sup> sprachen sich aufgrund einiger Orientierungsbefunde für einen Mechanismus mit zwitterionischer Zwischenstufe aus. *Le Bel* und Mitarbb.<sup>11, 12)</sup> erschlossen aus Beobachtungen bei intramolekularen Nitron-Additionen, daß der Nitron-Kohlenstoff elektrophil reagiert; sie ließen die Frage nach Ein- oder Zweistufigkeit offen.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. *H. Seidl*, Univ. München 1963.

<sup>2)</sup> XLVIII. Mitteil.: *H. Seidl*, *R. Huisgen* und *R. Grashey*, Chem. Ber. **102**, 926 (1969).

<sup>3)</sup> Übersicht: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633 (1963).

<sup>4)</sup> *R. Huisgen*, J. org. Chemistry **33**, 2291 (1968).

<sup>5)</sup> *R. Hoffmann* und *R. B. Woodward*, Accounts of Chemical Research **1**, 17 (1968).

<sup>6)</sup> *A. Eckell*, *R. Huisgen*, *R. Sustmann*, *G. Wallbillich*, *D. Grashey* und *E. Spindler*, Chem. Ber. **100**, 2192 (1967).

<sup>7)</sup> *R. Huisgen*, *L. Möbius*, *G. Müller*, *H. Stangl*, *G. Szeimies* und *J. M. Vernon*, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).

<sup>8)</sup> *R. Huisgen*, *G. Szeimies* und *L. Möbius*, Chem. Ber. **100**, 2494 (1967).

<sup>9)</sup> *R. Huisgen* und *H. Gotthardt*, Chem. Ber. **101**, 1059 (1968).

<sup>10)</sup> *G. R. Delpierre* und *M. Lamchen*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4693; Quart. Reviews [London] **19**, 329 (1965).

<sup>11)</sup> *N. A. LeBel*, *G. M. J. Slusarczuk* und *L. A. Spurlock*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4361 (1962).

<sup>12)</sup> *N. A. LeBel*, *M. E. Post* und *J. J. Whang*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3759 (1964).

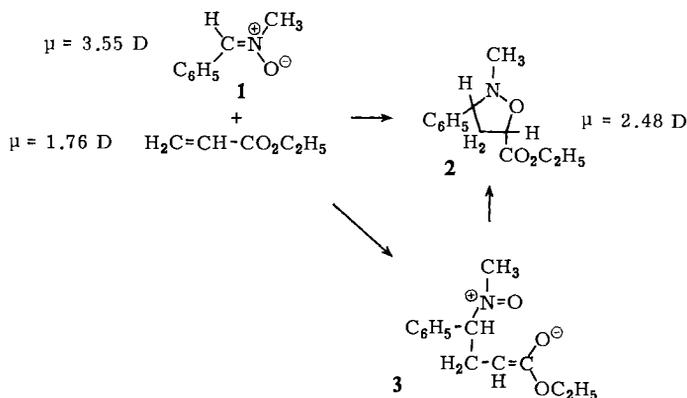
### A. Solvensabhängigkeit der Additionskonstante

Wir verfolgten die Cycloadditionen des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons (**1**) mit Acrylsäure-äthylester — präparativ gibt sie 99% Addukt **2**<sup>13)</sup> — *dilatometrisch*; die Verwendung von meist 10 Moläquivalenten Dipolarophil gestattete eine Auswertung nach der pseudoersten Ordnung. Daß auch der Dipolarophil mit erster Ordnung in die Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung eingeht, ergab sich aus Versuchen mit Konzentrations-Variation des Dipolarophils.

Tab. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Addition des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons (0.13–0.15 *m*) an Acrylsäure-äthylester (1.11–1.34 *m*) bei 85.0°

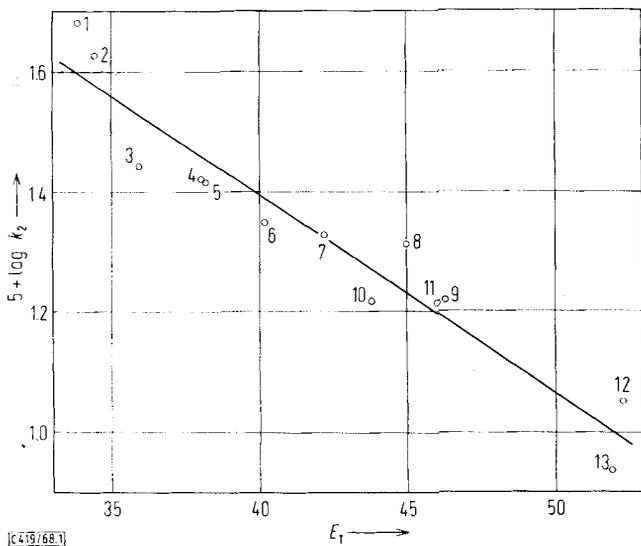
| Nr. | Lösungsmittel       | $10^4 k_2$<br>(l/Mol·sec) | Dielektrizitäts-<br>konstante (25°) | $E_{T30}$<br>(kcal) |
|-----|---------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| 1   | Toluol              | 4.80                      | 2.4                                 | 33.9                |
| 2   | Benzol              | 4.24                      | 2.3                                 | 34.5                |
| 3   | Dioxan              | 2.77                      | 2.2                                 | 36.0                |
| 4   | Essigester          | 2.62                      | 6.0                                 | 38.1                |
| 5   | 1.2-Dimethoxy-äthan | 2.60                      | 7.0                                 | 38.2                |
| 6   | Pyridin             | 2.22                      | 12.3                                | 40.2                |
| 7   | Aceton              | 1.88                      | 20.7                                | 42.2                |
| 8   | Dimethylsulfoxid    | 1.82                      | 48.9                                | 45.0                |
| 9   | Nitromethan         | 1.65                      | 38.6                                | 46.3                |
| 10  | Dimethylformamid    | 1.64                      | 36.7                                | 43.8                |
| 11  | Acetonitril         | 1.63                      | 37.5                                | 46.0                |
| 12  | Methoxy-äthanol     | 1.12                      | 15.9                                | 52.3                |
| 13  | Äthanol             | 0.86                      | 24.3                                | 51.9                |

Die Abhängigkeit der Additionskonstante vom Solvens ist gering (Tab. 1). Beim Übergang von Toluol zu Äthanol sinkt der  $k_2$ -Wert um den Faktor 5.6, was einer inversen Beziehung zur Lösungsmittelpolarität entspricht. Die Logarithmen der  $k_2$ -Werte unterhalten zwar keine Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten, wohl aber



<sup>13)</sup> R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2568 (1968).

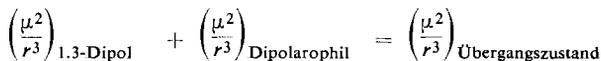
zu dem empirischen Parameter der Solvenspolarität  $E_T$ , der auf ein Solvatochromie-Phänomen zurückgeht<sup>14, 15</sup>). Die lineare Korrelation (Abbild. 1) ist von mäßiger Qualität, wie für so bescheidene  $k_2$ -Unterschiede wohl auch zu erwarten.



Abbild. 1. Korrelation der Logarithmen der  $k_2$ -Werte der Tab. 1 mit dem Solvensparameter  $E_T$ <sup>14</sup>); die Nummern sind die der Tab. 1

Würden sich die Komponenten im geschwindigkeitsbestimmenden Akt zunächst zum Zwitterion 3 vereinigen, dann sollte die Ladungstrennung im Aktivierungsvorgang mit einer Zunahme der Solvatation einhergehen; eine kräftig positive Abhängigkeit des  $k_2$  von der Lösungsmittelpolarität wäre zu erwarten. Zum Vergleich seien die Cycloaddition des Tetracyanäthylens an 4-Methoxy-styrol<sup>16</sup>) sowie die Quartärisierung des Tripropylamins mit Methyljodid<sup>17</sup>) angeführt, bei denen die  $k_2$ -Werte mit zunehmender Solvenspolarität um jeweils 5 Zehnerpotenzen ansteigen. Gegen die Zwischenstufe 3 spricht weiterhin, daß gar keine Umsetzungen der Nitron<sup>18</sup>) bekannt sind, bei denen der Kohlenstoff nucleophil reagiert.

Ein anderes Bild ergibt sich für die Mehrzentren-Cycloaddition, die 2 aus den Komponenten in einer Stufe liefert. Die Theorie läßt für die Vereinigung zweier Dipolmoleküle den Lösungsmittleinfluß Null erwarten<sup>19</sup>), wenn gilt:



<sup>14</sup>) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).

<sup>15</sup>) C. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965).

<sup>16</sup>) D. W. Wiley, Du Pont de Nemours and Comp., Wilmington (USA), Privatmitteil.

<sup>17</sup>) J. C. Jungers, L. Sajus, I. de Aguirre und D. Decroog, Revue de l'Institut Français du Pétrole **21**, 109, 137 (1966).

<sup>18</sup>) Übersicht: J. Hamer und A. Macaluso, Chem. Rev. **64**, 473 (1964).

<sup>19</sup>) Frühere Anwendung dieses Prinzips, vgl. I. c. 3, 7).

Die in Benzol bei 25° gemessenen Dipolmomente  $\mu$  finden sich im obigen Formelschema eingetragen. Danach sollte eine Lösungsmittelabhängigkeit fehlen, wenn der Übergangszustand ein Dipolmoment von 5.4 D aufweist. Aus der schwach inversen Abhängigkeit von der Solvenspolarität ergibt sich, daß der Übergangszustand ein geringeres elektrisches Moment aufweisen muß.

Das Dipolmoment des Addukts **2** wurde zu 2.48 D gemessen. Wenn bei der Mehrzentren-Addition das Bindungssystem der Komponenten kontinuierlich in das des Addukts übergeht, sollte man dann im vorliegenden Fall nicht eine *starke* negative Korrelation zur Lösungsmittelpolarität erwarten? Aus mehreren Gründen halten wir die in Tab. 1 gefundene Größenordnung für richtig:

1. Das Bindungssystem des Übergangszustandes ist dem der Komponenten ähnlicher als dem des Addukts. Dies resultiert nicht nur aus dem exothermen Charakter der Cycloaddition, sondern vor allem aus den stark negativen Aktivierungsentropien und den bescheidenen Aktivierungsenthalpien. Schon im Zwei-Ebenen-Orientierungskomplex<sup>3,6)</sup> ist die Entropieverminderung im wesentlichen geleistet.

2. Zwar sind die Richtungen der Dipolmomente von **1** und Äthyl-acrylat nicht genau bekannt. Die Inspektion des Zwei-Ebenen-Orientierungskomplexes macht aber wahrscheinlich, daß sein elektrisches Moment eher der Vektorsumme der parallelgerichteten (5.31 D) Momente der Komponenten als derjenigen der unter 90° zusammengeführten (3.96 D) entspricht.

3. Prozentual ungleiche Schließung der beiden neuen Bindungen verursacht im Übergangszustand Partialladungen, die von Substituenten stabilisiert werden, aber zum Dipolmoment des Übergangszustandes beitragen.

## B. Aktivierungsparameter

Große negative Aktivierungsentropien sind für die hochgeordneten Übergangszustände von Mehrzentren-Cycloadditionen ein zwar notwendiges, allein aber noch nicht beweiskräftiges Kriterium<sup>3)</sup>. Die Additionen von **1** an drei Dipolarophile wurden bei mehreren Temperaturen gemessen und ergaben  $\Delta S^\ddagger$ -Werte von -23 bis -32 Clausius (Tab. 2).

Tab. 2. *RG*-Konstanten und *Eyring*-Parameter für die Cycloadditionen des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons an einige Dipolarophile in Toluol

| Dipolarophil                   | Temperatur<br>(°C) | $10^5 k_2$<br>(l/Mol·sec) |      | $\Delta H^\ddagger$<br>(kcal/Mol) | $\Delta S^\ddagger$<br>(cal/Grad·Mol) |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------|------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Crotonsäure-<br>äthylester     | 85.5               | 3.68,                     | 3.77 | 17.0                              | -23.4                                 |
|                                | 100.5              | 10.6,                     | 10.7 |                                   |                                       |
|                                | 119.2              | 32.5,                     | 31.8 |                                   |                                       |
| 2-Vinyl-pyridin                | 85.3               | 2.64,                     | 2.45 | 18.3                              | -28.9                                 |
|                                | 100.1              | 6.47                      |      |                                   |                                       |
|                                | 120.1              | 25.8,                     | 26.9 |                                   |                                       |
| Methacrylsäure-<br>methylester | 85.3               | 15.7,                     | 16.2 | 15.7                              | -32.4                                 |
|                                | 100.1              | 42.1,                     | 42.0 |                                   |                                       |
|                                | 120.1              | 129,                      | 122  |                                   |                                       |

### C. Aktivitätsvergleich der Dipolarophile

Die Geschwindigkeitskonstanten der 1-Addition an zahlreiche Dipolarophile (jeweils 8–10 Moläquivalente) wurden dilatometrisch in Toluol gemessen; sie finden sich in Tab. 3 gruppenweise nach fallender Aktivität geordnet. Das Nitron wurde 0.10–0.16 *m*, nur bei den aktivsten Dipolarophilen bis auf 0.02 *m* vermindert, eingesetzt. Die großen Aktivitätsunterschiede erforderten dennoch eine Messung bei zwei Temperaturen. Da die relativen Dipolarophilen-Aktivitäten wichtiger sind als präzise Absolutwerte, haben wir den Meßaufwand in Grenzen gehalten. Nur bei einigen Dipolarophilen überlappen sich die Bereiche der 85°- und 120°-Messungen; die restlichen Daten wurden extrapoliert<sup>20)</sup>. Die Tab. 3 enthält auch Literaturhinweise auf die präparative Ausführung der betreffenden Cycloadditionen.

Tab. 3. Dilatometrische *RG*-Konstanten für die Cycloadditionen des *N*-Methyl-*C*-phenylnitrons an olefinische und acetylenische Dipolarophile in Toluol (extrapolierte Werte in Klammern)

| Nr.  | Dipolarophil                           | 10 <sup>5</sup> <i>k</i> <sub>2</sub> (l/Mol·sec) |        | Literatur |
|--|--|---|--------|-----------|
|  |  | 85°   | 120°   |           |
| a) <i>Monosubstituierte Äthylene</i>                         |  |   |        |           |
| 1  | Acrylsäure-methylester                 | 44.0  | (384)  | 21)       |
| 2  | Acrylnitril                            | 31.0  | (279)  | 13)       |
| 3  | Styrol                                 |   | 11.7   | 22)       |
| 4  | Allylacetat                            |   | 7.25   | 23)       |
| 5  | Penten-(1)-carbonsäure-(5)-methylester |   | 3.75   | 23)       |
| 6  | ω-Undecylensäure-äthylester            |   | 3.00   | 23)       |
| 7  | Hepten-(1)                             |   | 2.64   | 23)       |
| b) <i>Äthylen-monocarbonester und verwandte Verbindungen</i> |  |   |        |           |
| 8  | Acrylsäure-äthylester                  | 46.0  | (399)  | 13)       |
| 2  | Acrylnitril                            | 31.0  | (279)  | 13)       |
| 9  | Methacrylsäure-methylester             | 15.7  | 129    | 13)       |
| 10   | Crotonsäure-äthylester                 | 3.77  | 32.5   | 13)       |
| 11   | 3,3-Dimethyl-acrylsäure-äthylester     |   | 2.70   | 13)       |
| 12   | Trimethyl-acrylsäure-äthylester        |   | 0.10   |           |
| c) <i>Äthylen-dicarbonester und verwandte Verbindungen</i>   |  |   |        |           |
| 13   | Maleinsäure-anhydrid                   | 1010  | (6660) |           |
| 14   | <i>trans</i> -Dibenzoyläthylen         | 327   | (2380) | 24)       |
| 15   | Fumarsäure-dinitril                    | 166   | (1280) | 24)       |
| 16   | Fumarsäure-diäthylester                | 72.5  | (604)  | 24)       |
| 17   | <i>cis</i> -Dibenzoyläthylen           | 66  | (555)  | 24)       |
| 18   | Mesaconsäure-dimethylester             | 25.8  | (236)  | 24)       |
| 19   | Maleinsäure-diäthylester               | 24.7  | (226)  | 24)       |
| 20   | Citraconsäure-dimethylester            |   | 13.4   | 24)       |

<sup>20)</sup> Die Extrapolation von 85° auf 120° erfolgte „isentropisch“, d. h. unter Annahme einer konstanten Aktivierungsentropie von –28 Clausius. Die Diskussion bezieht sich auf die 120°-Werte.

<sup>21)</sup> H. Seidl, R. Huisgen und R. Knorr, Chem. Ber. **102**, 904 (1969).

<sup>22)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2548 (1968).

<sup>23)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2043 (1968).

<sup>24)</sup> R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. **102**, 736 (1969).

Tab. 3 (Fortsetzung)

| Nr.                       | Dipolarophil                                    | $10^5 k_2$ (l/Mol · sec) |         | Literatur |
|---------------------------|---|--------------------------|---------|-----------|
|                           |   | 85°                      | 120°    |           |
| d) Arylkonjugierte Alkene |   |                          |         |           |
| 21                        | 4-Nitro-styrol                                  | 5.45                     | 51      |           |
| 22                        | 2-Vinyl-pyridin                                 | 2.50                     | 27.0    | 25)       |
| 23                        | 4-Chlor-styrol                                  |                          | 19.7    |           |
| 3                         | Styrol  |                          | 11.7    | 22)       |
| 24                        | 4-Methyl-styrol                                 |                          | 9.3     |           |
| 25                        | 4-Methoxy-styrol                                |                          | 8.72    |           |
| 26                        | Acenaphthylen                                   |                          | 5.70    | 25)       |
| 27                        | Inden   |                          | 1.90    | 25)       |
| 28                        | $\alpha$ -Methyl-styrol                         |                          | 1.07    | 25)       |
| 29                        | 1.1-Diphenyl-äthylen                            |                          | 0.97    | 25)       |
| e) Cycloalkene            |   |                          |         |           |
| 30                        | Norbornadien                                    |                          | 8.75    | 23)       |
| 31                        | Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-<br>dimethylester |                          | 6.58    | 23)       |
| 32                        | Norbornen                                       |                          | 4.90    | 23)       |
| 27                        | Inden   |                          | 1.90    | 25)       |
| 33                        | Cyclopenten                                     |                          | 0.82    | 23)       |
| f) Acetylen-carbonester   |   |                          |         |           |
| 34                        | Acetylendicarbonsäure-dimethylester             | 5700                     | (32200) | 21)       |
| 35                        | Propiolsäure-methylester                        | 200                      | (1520)  | 21)       |
| g) Isocyanate             |   |                          |         |           |
| 36                        | Phenylisocyanat                                 | 228                      | (1710)  | 26)       |

Unter Berücksichtigung des Temperatursprungs erstrecken sich die  $k_2$ -Werte über mehr als 5 Zehnerpotenzen. Konjugation mit elektronenziehenden Substituenten erhöht die dipolarophile Aktivität; Austausch des Alkylrestes im 1-Hepten gegen die Nitril- oder Carbonestergruppe steigert die Additionskonstante auf das 105- bzw. 150fache. Induktive Elektronenanziehung hat nur geringen Einfluß (Tab. 3, a).

Die Einführung einer zweiten Nitril- oder Esterfunktion beim Übergang zu Fumardinitril bzw. Fumarsäureester hat nur noch Steigerungen um die Faktoren 4.6 bzw. 1.5 zur Folge (Tab. 3, c). Hier verrät sich bereits die sterische Beeinträchtigung. Maleinsäure-anhydrid ist dem Maleinsäure-diäthylester 30fach überlegen. *trans*-Dibenzoyläthylen addiert 3.9mal rascher als Fumarsäureester.

Man sollte der Tab. 3 nicht entnehmen, daß nur konjugative *Elektronenanziehung* die Additionsbereitschaft steigert. Auch die konjugative *Elektronenlieferung* beschleunigt; die Beeinträchtigung der schnellen Nitron-Anlagerung an Enamine durch Neben- und Folgereaktionen vereitelte lediglich die kinetische Messung. Wie bei den meisten 1,3-Dipolen, zeigt auch hier die nichtkonjugierte Doppelbindung ein Minimum an dipolarophiler Aktivität<sup>3)</sup>.

<sup>25)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, H. Seidl und H. Hauck, Chem. Ber. **101**, 2559 (1968).

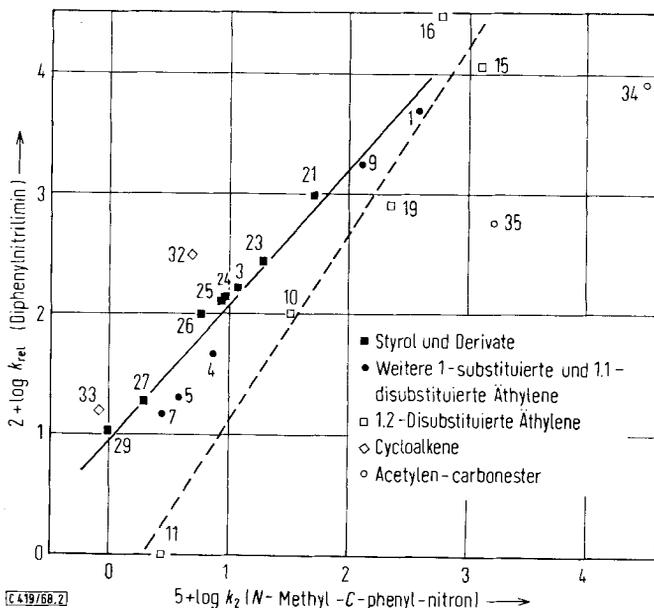
<sup>26)</sup> H. Seidl, R. Huisgen und R. Grashey, Chem. Ber. **102**, 926 (1969).

Der Phenylrest vermag positive und negative Partialladungen im Übergangszustand zu stabilisieren. Die 4-substituierten Styrole — die  $k_2$ -Werte erfüllen die *Hammett*-Beziehung recht gut mit  $\rho = +0.77$  — lehren, daß Elektronenentzug wirksamer ist.

Wie gegenüber anderen 1.3-Dipolen entfaltet auch hier 1.2-Disubstitution einen stärkeren behindernden Orthoeffekt als 1.1-Disubstitution (Tab. 3, b und d). Methacrylsäureester und Crotonsäureester stehen um das 3- bzw. 12fache hinter Acrylsäureester zurück. 1.1-Diphenyl-äthylene ist 12mal langsamer als Styrol. Mit 1.2-Dialkyl-äthylenen ließen sich keine Additionen mehr erzielen.

Die Tab. 3, c) enthält drei Paare von *cis-trans*-Isomeren. Die *trans*-Formen sind 3- bis 17mal reaktiver als die *cis*-Isomeren aus früher erörterten<sup>3)</sup> Gründen.

So verschiedenartige 1.3-Dipole das Diphenylnitrilimin und das *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron auch verkörpern, die Dipolarophilen-Aktivitäten (Abbild. 2) zeigen viel Gemeinsames. Die Masse der 1-substituierten und 1.1-disubstituierten Äthylene bestimmen eine Gerade, deren Steigung nahezu gleiche Selektivität der beiden 1.3-Dipole verrät. Die 1.2-disubstituierten Äthylene weichen stärker ab und fügen sich besser der gestrichelten Geraden.



Abbild. 2. Beziehung der  $\log k_2$ -Werte der Cycloadditionen des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons (die Nr. sind die der Tab. 3) in Toluol bei 120° zu denen des Diphenylnitrilimins<sup>6)</sup> in Benzol bei 80°

Der Vergleich bringt aber auch Abweichungen zutage. Die große Additionsbereitschaft der winkelgespannten Doppelbindung — Phenylazid (vgl. I. c.<sup>7,8)</sup>) wird geradezu als Reagens auf solche benutzt — ist ein Monopol der 1.3-Dipole „mit Doppelbindung in der Sextett-Schreibweise“<sup>(27)</sup>. Die hohe Aktivität ist gegenüber denen

<sup>27)</sup> Systematik der 1.3-Dipole: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963).

„ohne Doppelbindung“, zu denen die Nitrone gehören, vermindert (Tab. 3, e). Die 1.3-Dipole „ohne Doppelbindung“ treten dagegen besonders rasch mit der elektronenarmen CC-Dreifachbindung zusammen (Tab. 4).

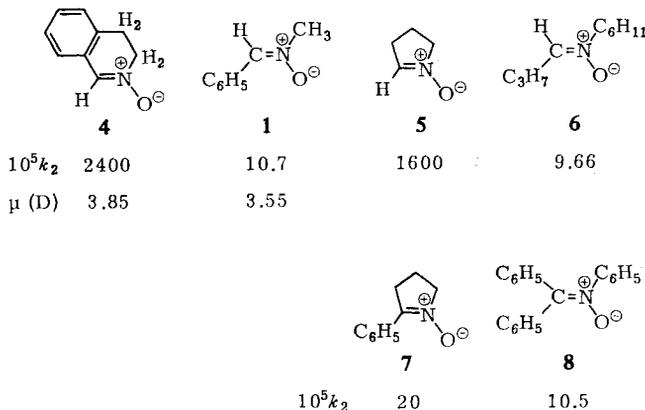
Tab. 4. Relative dipolarophile Aktivität von Acetylen- und Äthylen-carbonsäureestern gegenüber verschiedenen 1.3-Dipolen

| 1.3-Dipol                              | $k_2$ (Acetylendicarbonester)<br>$k_2$ (Fumarsäureester) | $k_2$ (Propiolsäureester)<br>$k_2$ (Acrylsäureester) |
|--|--|--|
| Diphenylnitrilimin <sup>6)</sup>       | 0.28   | 0.12   |
| Phenylazid <sup>8)</sup>               | 3.0  | 1.1  |
| C-Methyl-N-phenyl-sydnon <sup>9)</sup> | 65   | 2.9  |
| N-Methyl-C-phenyl-nitron               | 44   | 4.0  |

#### D. Aktivitätsvergleich der Nitrone

Wir bedienen uns wieder der dilatometrischen Technik, um 21 Nitrone und heteroaromatische N-Oxide in ihrer Additionsbereitschaft gegenüber Crotonsäure-äthylester in Toluol zu vergleichen. Die Additionskonstanten liegen im Bereich von 5 Zehnerpotenzen. Es ist viel weniger Material über den Einfluß struktureller Variation des 1.3-Dipols bekannt als über den beim Dipolarophil. Bei der Interpretation der Daten der Tab. 5 ist daher Vorsicht am Platz.

In den stabilen offenkettigen Nitronen nehmen die beiden organischen Reste an der CN-Doppelbindung *trans*-Konfiguration ein; man erschloß dies aus den Dipolmomenten einiger Paare von geometrischen Isomeren<sup>28,29)</sup> sowie aus den UV-Spektren<sup>30)</sup>. Das 3.4-Dihydro-isoquinolin-N-oxid (**4**) ist im Gegensatz zum N-Methyl-C-phenyl-nitron (**1**) in Bezug auf Alkyl- und Arylrest *cis*-konfiguriert und besitzt einen starren Bau. Möglicherweise geht der 220fache Geschwindigkeitsvorsprung von **4** auf sterische Gründe, also auf eine leichtere Zugänglichkeit des 1.3-Systems zurück; die elektrischen Momente von **4** und **1** sind nicht nennenswert verschieden. Das  $\Delta^1$ -Pyrrolin-N-oxid (**5**) und das offenkettige **6** bilden ein Paar von *cis-trans*-isomeren



<sup>28)</sup> L. E. Sutton und T. W. J. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2190.

<sup>29)</sup> F. Barrow und F. J. Thorneycroft, J. chem. Soc. [London] **1939**, 773.

<sup>30)</sup> J. Thesing und W. Sirrenberg, Chem. Ber. **91**, 1978 (1958).

Dialkylnitronen; das cyclische System addiert sich an Crotonester 165 mal rascher. Bemerkenswert ist, daß der Unterschied in den trisubstituierten Nitronen 7 und 8 erloschen ist.

Tab. 5. *RG*-Konstanten der Cycloadditionen verschiedener Nitronen an Crotonsäure-äthylester in Toluol bei 100°

| Nr.  | Nitron   | $10^5 k_2$ (l/Mol·sec) |
|--|--|------------------------|
| a) <i>cis</i> -Konfiguration                         |  |                        |
| 1  | Dihydroisochinolin- <i>N</i> -oxid (4)                 | 2400                   |
| 2  | $\Delta^1$ -Pyrrolin- <i>N</i> -oxid (5)               | 1600                   |
| 3  | 2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin- <i>N</i> -oxid (7)     | 20.0                   |
| b) <i>N</i> -Substituierte <i>C</i> -Phenyl-nitronen |  |                        |
| 4  | <i>N</i> -Methyl- (1)                                  | 10.7                   |
| 5  | <i>N</i> -[4-Methoxy-phenyl]-                          | 39.5                   |
| 6  | <i>N</i> -Phenyl-                                      | 55.4                   |
| 7  | <i>N</i> -[4-Chlor-phenyl]-                            | 87.5 *)                |
| c) <i>C</i> -Substituierte <i>N</i> -Aryl-nitronen   |  |                        |
| 8  | <i>C</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenyl-                   | 6200 **)               |
| 9  | <i>C</i> -Benzoyl- <i>N</i> -[4-dimethylamino-phenyl]- | 3300 *)                |
| 10   | <i>C</i> -[4-Nitro-phenyl]- <i>N</i> -phenyl-          | 75 *)                  |
| 6  | <i>C</i> -Phenyl- <i>N</i> -phenyl-                    | 55                     |
| 11   | <i>C</i> -[4-Chlor-phenyl]- <i>N</i> -phenyl-          | 52 *)                  |
| 12   | <i>C</i> -[4-Methoxy-phenyl]- <i>N</i> -phenyl-        | 35                     |
| 13   | <i>C</i> . <i>C</i> -Diphenyl- <i>N</i> -phenyl- (8)   | 10.5 *)                |
| 14   | <i>C</i> -Propyl- <i>N</i> -phenyl-                    | 6.8                    |
| d) <i>C</i> -Substituierte <i>N</i> -Alkyl-nitronen  |  |                        |
| 15   | <i>C</i> -Äthyl- <i>N</i> -benzyl-                     | 43                     |
| 4  | <i>C</i> -Phenyl- <i>N</i> -methyl-                    | 10.7                   |
| 16   | <i>C</i> -Propyl- <i>N</i> -cyclohexyl- (6)            | 9.6                    |
| 17   | <i>C</i> -[4-Methoxy-phenyl]- <i>N</i> -methyl-        | 8.4                    |
| 18   | <i>C</i> -[4-Chlor-phenyl]- <i>N</i> -methyl-          | 8.4                    |
| 19   | <i>C</i> -[4-Nitro-phenyl]- <i>N</i> -methyl-          | 7.8 *)                 |
| e) <i>Heteroaromatische N</i> -Oxide                 |  |                        |
| 20   | Phenanthridin- <i>N</i> -oxid (9)                      | 0.13 *)                |
| 21   | Isochinolin- <i>N</i> -oxid (10)                       | 0.067 *)               |

\*) In Dimethylformamid gemessen; mit Faktor 2.95 auf Toluol umgerechnet.

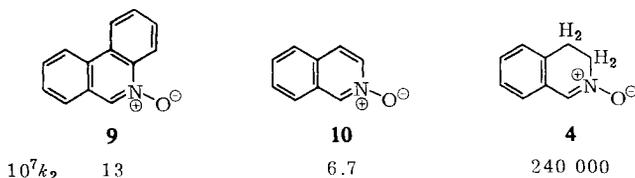
\*\*) Bei 85° gemessen; mit Faktor 2.7 auf 100° extrapoliert.

*N*-Aryl-nitronen sind etwas reaktiver als die *N*-alkylierten (Tab. 5, b). Der Imonium-Charakter des Nitron-Stickstoffs unterdrückt die Anilin-Mesomerie. Die letztere wird freigegeben, wenn im Zuge der Cycloaddition das Isoxazolidin entsteht. Der Gewinn an Mesomerieenergie -- im Übergangszustand nur relativ gering (vgl. S. 1105) -- vermag zur Triebkraft der Addition beizutragen. Auch der Einfluß von 4-Substituenten auf das *N*-Phenyl stimmt damit überein. Die Chlorphenylgruppe ist ein besserer Elektronen-Acceptor als Methoxyphenyl; die zugehörigen  $k_2$ -Werte betragen 87.5 und 39.5 (Tab. 5, b).

Daß *C,N*-Diphenyl-nitron 8mal aktiver ist als *C*-Propyl-*N*-phenyl-nitron (Tab. 5, c), war ebensowenig a priori vorauszusehen, wie der fördernde Einfluß der Konjugation im Dipolarophil. In beiden Fällen geht die Konjugationsenergie bei der Cycloaddition verloren; offensichtlich wird dieser Einfluß auf den Übergangszustand von der Möglichkeit des *C*-Phenyls, eine Partialladung zu übernehmen, sowie von der erhöhten Polarisierbarkeit des *C*-Phenyl-nitron-Systems überkompensiert. Kernsubstituenten beeinflussen die Additionsbereitschaft der *C*-Phenyl-nitron-der Tab. 5, c und d, nur unbedeutend.

Daß *C*-Benzoyl-*N*-phenyl-nitron Crotonester noch 110mal rascher aufnimmt als *C,N*-Diphenyl-nitron, ist überraschend; diese Verbindung steht damit an der Spitze. Führt man am Diazomethan-Kohlenstoff eine Benzoylgruppe ein, dann sinkt die Additionskonstante um den Faktor 5400<sup>31)</sup> als Folge des Zuwachses an Mesomerieenergie im Grundzustand. Da im Nitron-System der größte Teil der anionischen Ladung wohl auf dem Sauerstoff liegt, ist hier möglicherweise mit der *C*-Benzoylgruppe ein geringerer Mesomeriegewinn verbunden. Das interessante Phänomen bedarf weiterer Bearbeitung.

Bei der Umsetzung heteroaromatischer *N*-Oxide mit Dipolarophilen isoliert man Verbindungen, die man als rearomatisierte Folgeprodukte primärer Cycloaddukte anspricht<sup>26,32)</sup>. Die Cycloaddition ist nämlich mit einer Aufhebung des aromatischen Charakters verbunden. Isochinolin-*N*-oxid (**10**) reagiert 36000mal langsamer mit Crotonester als 3,4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxid (**4**), das cyclische Nitron; das entspricht  $\Delta\Delta G^\ddagger = 7.8$  kcal/Mol. Von der Mesomerieenergie des Isochinolin-Systems in **10** verbleibt im primären Cycloaddukt noch die eines Styrol-Systems, was ca. 25 kcal Mesomerieverlust bedeutet. Rund 30% der aromatischen Mesomerieenergie müssen also im Übergangszustand der Cycloaddition geopfert werden. Die Überlegungen von S. 1105 lassen diese Größenordnung vernünftig erscheinen.



Beim Phenanthridin-*N*-oxid (**9**) bleibt im Anschluß an die 1,3-Cycloaddition noch die Resonanzenergie des Biphenyls erhalten. Einem geringeren Mesomerieverlust entspricht ein verdoppelter  $k_2$ -Wert, verglichen mit **10**. Pyridin-*N*-oxid reagierte unter den Bedingungen der kinetischen Messung nicht mehr mit Crotonsäureester.

## E. Orientierungsphänomene

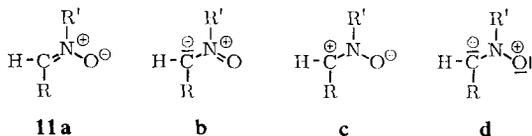
Die Cycloaddition an Äthylenderivate, die nicht symmetrisch substituiert sind, ist in zwei Richtungen möglich. Die orientierenden Kräfte scheinen bei der Nitron-Anlagerung besonders stark zu sein. Bei keiner der vielen Cycloadditionen an CC-

<sup>31)</sup> Cycloadditionen an ein Bicyclo[2.2.1]hepten-Derivat; unveröffentl. Messungen mit D. Jung, München 1963.

<sup>32)</sup> R. Huisgen, H. Seidl und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 915 (1969).

Doppelbindungen, die wir in den vorausgehenden Mitteilungen beschrieben, vermochten wir Adduktgemische nachzuweisen, die den beiden Richtungen der Anlagerung entstammen. Vielleicht sind die Orientierungsregeln bei dipolarophilen CC-Dreifachbindungen weniger streng; aus **1** und Propiolsäureester entstanden vermutlich die beiden möglichen  $\Delta^4$ -Isoxazoline<sup>21)</sup>.

Alle monosubstituierten Äthylene ergeben 5-substituierte Isoxazolidine, gleichgültig, ob der Substituent ein Alkylrest<sup>23)</sup>, eine Carbinolgruppe<sup>23)</sup>, Phenyl<sup>22)</sup>, Alkoxy<sup>25)</sup> oder eine Carbonestergruppe<sup>13)</sup> ist. Neben elektronischen sind sterische Effekte bedeutungsvoll. Schon der Übergang von Acrylsäure- zu Crotonsäureester genügt, um die Additionsrichtung völlig umzukehren; die Estergruppe tritt jetzt in Isoxazolidin-4-Stellung auf<sup>13)</sup>.



Es ist nicht möglich, im 1.3-Dipol ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum festzulegen. Die beiden in die Cycloaddition einbezogenen Zentren sind ambifunktional, wie ein Blick auf die Oktett- (**11a** und **b**) und Sextett-Grenzformeln (**11c** und **d**) lehrt. Das „Allylanion-Orbital“ mit seinen vier  $\pi$ -Elektronen in drei  $\pi$ -Orbitalen, das alle 1.3-Dipole charakterisiert<sup>3,4,9)</sup>, tritt als ganzes mit der  $\pi$ -Bindung des Dipolarophils in Wechselwirkung. Zweifellos entspricht die Elektronenverteilung im Nitron-Grundzustand nicht einer Beteiligung von **11a** und **b** mit gleichem Gewicht; schon das Dipolmoment legt nahe, daß der Sauerstoff einen größeren Teil der negativen Formalladung trägt als der Kohlenstoff. Bekanntlich gibt es aber keine einfache Beziehung zwischen Ladungsdichte und Nucleophilie.

Gegen einen elektrophilen Primärangriff des Nitron-Kohlenstoffs spricht das völlige Ausbleiben der charakteristischen Carbonium-Umlagerungen bei Cycloadditionen an Norbornen und Norbornadien. Die Ausbeuten an normalen *exo*-Cycloaddukten waren in einigen Fällen quantitativ<sup>25)</sup>.

Die Orientierungsphänomene bieten das größte ungelöste Problem im Gesamtgebiet der Mehrzentren-Cycloadditionen. Wir haben früher gezeigt, wie leicht man sich bei Annahme zwitterionischer Zwischenstufen der 1.3-Dipolaren Cycloaddition in Widersprüche verwirrt<sup>3,8)</sup>; es erübrigt sich, diese Gedankengänge für das Beispiel der Nitrone zu wiederholen. Jüngst sah Firestone<sup>33)</sup> gerade in den Additionsrichtungen ein Argument, *diradikalische* Zwischenstufen für 1.3-Cycloadditionen zu postulieren. Auch diese Auffassung ließ sich leicht *ad absurdum* führen<sup>4)</sup>; am Beispiel der Nitron-Cycloadditionen wurden die energetischen Schwierigkeiten aufgezeigt, denen man bei der Diradikal-Zwischenstufe begegnet.

Aus 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxid (**4**) und Maleinsäure- bzw. Fumarsäuredimethylester wurden praktisch quantitative Ausbeuten an diastereomeren Cycloaddukten isoliert<sup>24)</sup>. Auch mit anderen Nitronen und anderen Paaren geometrischer Isomerer wurde keine Verletzung der *cis*-Stereospezifität beobachtet; im obigen Fall

<sup>33)</sup> R. A. Firestone, J. org. Chemistry 33, 2285 (1968).

waren die Analysebedingungen besonders günstig. In dieser *Stereospezifität* sehen wir ein gewichtiges, wenngleich nicht entscheidendes Kriterium für den Mehrzentren-Chemismus. Schon früher wurde betont, daß die Coulomb-Attraktion einer zwitterionischen Zwischenstufe (bei Nitronen etwa Typ 3) den Charakter eines „inneren Ionenpaares“ verleihen und die Rotation um die ehemalige Doppelbindung *cis-trans*-isomerer Dipolarophile verhindern kann.

Zu den wenigen Cycloadditionen mit zweistufigem Mechanismus und zwitterionischer Zwischenstufe gehört wahrscheinlich die Schließung 4gliedriger Ringe aus elektronenreichen CC-Doppelbindungen mit Tetracyanäthylen und seinen Derivaten<sup>16)</sup>. Neben stereospezifischen wurden gerade hier in den letzten Jahren auch nichtstereospezifische Additionen bekannt<sup>34)</sup>.

Das Arbeitsprogramm erfreute sich der Unterstützung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie*, wofür aufrichtig gedankt sei.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Nitrone

Reihenfolge der Tab. 5: *N-Methyl-C-phenyl-nitron* (1)<sup>35)</sup>; *3,4-Dihydro-isochinolin-N-oxid* (4)<sup>36)</sup>;  $\Delta^1$ -*Pyrrolin-N-oxid* (5)<sup>37)</sup>, erstarrt im Kühlschrank kristallin, Sdp.<sub>0.03</sub> 50—51°; *2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-N-oxid* (7)<sup>30)</sup>.

*C-Phenyl-N-[4-methoxy-phenyl]-nitron*: Zu 6.50 g (46.7 mMol) *4-Methoxy-phenylhydroxylamin*<sup>38)</sup> in 30 ccm Äthanol gab man 5.50 g (51.8 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd* und erwärmte 15 Min. auf dem Dampfbad. Beim Erkalten kristallisierten 8.61 g (81%) rotbraune Blättchen, die beim Umlösen aus Äthanol farblos waren und bei 119—121° schmolzen.

*C-N-Diphenyl-nitron*<sup>39)</sup>; *C-Phenyl-N-[4-chlor-phenyl]-nitron*<sup>40)</sup>, farblose glänzende Blättchen (Äthanol), Schmp. 181—182° (Lit.<sup>40)</sup>: 181°).

*N-Phenyl-C-benzoyl-nitron*<sup>41)</sup>, gelbe Tafeln aus Äthanol, Schmp. 107—108° (Lit.<sup>41)</sup>: 109 bis 110°); *N-[4-Dimethylamino-phenyl]-C-benzoyl-nitron*<sup>41)</sup>, eosinrote Blättchen aus Benzol, Schmp. 109—110° (Lit.<sup>41)</sup>: 110—111°). *N-Phenyl-C-[4-nitro-phenyl]-nitron*<sup>40)</sup>, gelbe Blättchen mit Schmp. 189—190° (Lit.<sup>40)</sup>: 189°).

*N-Phenyl-C-[4-chlor-phenyl]-nitron*: 4.00 g (36.7 mMol) *Phenylhydroxylamin* in 20 ccm Äthanol reagierte mit 5.10 g (36.2 mMol) *4-Chlor-benzaldehyd* in 20 ccm Äthanol exotherm unter sofortiger Abscheidung des Nitrons. Umlösen aus Methanol gab 5.50 g (65%) farblose, bei 154—156° schmelzende Stäbchen.

*N-Phenyl-C-[4-methoxy-phenyl]-nitron*<sup>40)</sup>, sehr lichtempfindlich; *Triphenyl-nitron* (8)<sup>42)</sup>; *C-Propyl-N-phenyl-nitron*<sup>43)</sup>; *C-Äthyl-N-benzyl-nitron*, aus *N-Benzyl-hydroxylamin* und *Propionaldehyd* in Äther, 71% mit Schmp. 105—106° (Lit.<sup>44)</sup>: 106°).

34) S. Proskow, H. E. Simmons und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5254 (1966).

35) O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2386.

36) E. Schmitz, Chem. Ber. **91**, 1488 (1958).

37) J. Thesing und W. Sirrenberg, Chem. Ber. **92**, 1748 (1959).

38) A. Rising, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 43 (1904).

39) I. Brüning, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen und H. Seidl, Org. Syntheses **46**, 127 (1966).

40) O. H. Wheeler und P. H. Gore, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3363 (1956).

41) F. Kröhnke und E. Börner, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2006 (1936).

42) H. Staudinger und K. Miescher, Helv. chim. Acta **2**, 568 (1919).

43) G. E. Utzinger und F. A. Regenass, Helv. chim. Acta **37**, 1892 (1954).

44) E. Beckmann, J. prakt. Chem. [2] **56**, 71 (1897).

*C-Propyl-N-cyclohexyl-nitron* (6): 11.5 g (100 mMol) *N-Cyclohexyl-hydroxylamin* setzten sich mit 18.0 g (250 mMol) *Butyraldehyd* exotherm um. Nach 3stdg. Erwärmen auf 100° zog man überschüss. Aldehyd und Wasser i. Vak. ab und destillierte den Rückstand. Bei 95–100°/0.002 Torr gingen 15.0 g (89%) **6** als sofort erstarrendes Öl über, Schmp. 45–49°. Aus Petroläther farblose, derbe Kristalle (vielleicht Dimorphie) mit Schmp. 37–38° (Lit.<sup>45)</sup>; 34°).

*N-Methyl-C-[4-methoxy-phenyl]-nitron*: 34.0 g (406 mMol) *N-Methyl-hydroxylammoniumchlorid* in 78 ccm Wasser schüttelte man mit 55.0 g (405 mMol) *Anisaldehyd* und 214 ccm 2*n* NaOH 12 Std.; aus der unteren Phase destillierten bei 140°/0.003 Torr 11.0 g (17%) gelbes, kristallin erstarrendes Öl. Aus Methylenchlorid/Petroläther farblose Nadeln mit Schmp. 85–87°.

*N-Methyl-C-[4-chlor-phenyl]-nitron*: Nach 10stdg. Schütteln von 25.0 g (178 mMol) *4-Chlor-benzaldehyd* mit 15.0 g (180 mMol) *N-Methyl-hydroxylammoniumchlorid* in 35 ccm Wasser und 100 ccm 2*n* NaOH hatten sich 24.0 g (80%) Nitron abgeschieden; aus Benzol derbe Spieße, Schmp. 127–128°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ClNO (169.6) Ber. C 56.65 H 4.75 N 8.26 Gef. C 56.84 H 4.73 N 8.55

*N-Methyl-C-[4-nitro-phenyl]-nitron*: Wie vorstehend aus *4-Nitro-benzaldehyd* und *Methyl-hydroxylammoniumchlorid*; aus wäbr. Äthanol unter Kohlezusatz umkristallisiert, 55% hellgelbe Nadeln mit Schmp. 212°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180.2) Ber. C 53.33 H 4.48 N 15.55 Gef. C 53.81 H 4.50 N 15.67

*Phenanthridin-N-oxid* (9)<sup>46)</sup>; *Isochinolin-N-oxid* (10)<sup>47)</sup>.

### Kinetische Messungen

*Apparatur*: Das Dilatometer mit ca. 30 ccm fassender Glasspirale entsprach der Beschreibung von *Goering* und *Jacobson*<sup>48)</sup>. Die Präzisionskapillare war 22 cm lang und hatte — je nach Fallhöhe — 0.7 bzw. 1.0 mm Durchmesser. Als Thermostat diente ein 35-l-Glastrog mit 30 l Diäthylenglykol-Füllung. Der gut isolierte Holzkasten, der den Trog aufnahm, besaß zwei gegenüberliegende Fensterschlitze zur Beobachtung der Kapillare mit dem Kathetometer. Ein Durexglas-Tauchsieder (250 W) wurde mit einem Drehrafo so einreguliert, daß er die Badtemp. ca. 1–2° unter der Meßtemp. hielt. Die Temperaturfeinregulierung erfolgte mit einer 60-W-Soffittenlampe, einem hochempfindl. Quecksilber-Kontaktthermometer und elektronischem Relais. Mit energischem Rühren (750 U/Min.) erzielte man eine Temp.-konstanz von 0.001°, am Beckmann-Thermometer abgelesen.

*Ausführung*: In einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben, auf dessen Boden ein kleines Gefäß angeschmolzen war, wurden Nitron und Dipolarophil nebeneinander eingewogen. Nach Zusatz von 50.0 ccm Lösungsmittel schüttelte man durch und füllte die Lösung mit einer 50-ccm-Glasspritze in die Dilatometer-Spirale ein. Dann schmolz man an der Einfüllöffnung ab und brachte das Dilatometer in den Thermostaten ein, den man zuvor 0.2° über die Meßtemp. geheizt hatte; die Abkühlung des Bades durch das kalte Dilatometer wurde dadurch kompensiert. Zunächst lief die Reaktionslösung am oberen Kapillarenende über; nach wenigen Min. setzte das Absinken des Lösungsmeniskus ein, durch die Volumenkontraktion im Zuge der Reaktion verursacht. Nach 10–15 Min. legte man die Nullzeit und die Meniskushöhe *h*<sub>0</sub> fest und nahm 15–18 Fallhöhe-Messungen mit dem Kathetometer innerhalb von 3 Halbwertszeiten vor. Den Endwert *h*<sub>∞</sub> las man nach etwa 10 Halbwertszeiten oder nach vorübergehender Temperaturerhöhung ab. Die gesamte Fallhöhe betrug 6–10 cm.

<sup>45)</sup> *H. Krimm*, Chem. Ber. **91**, 1057 (1958).

<sup>46)</sup> *P. Mamalis* und *V. Petrow*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 703.

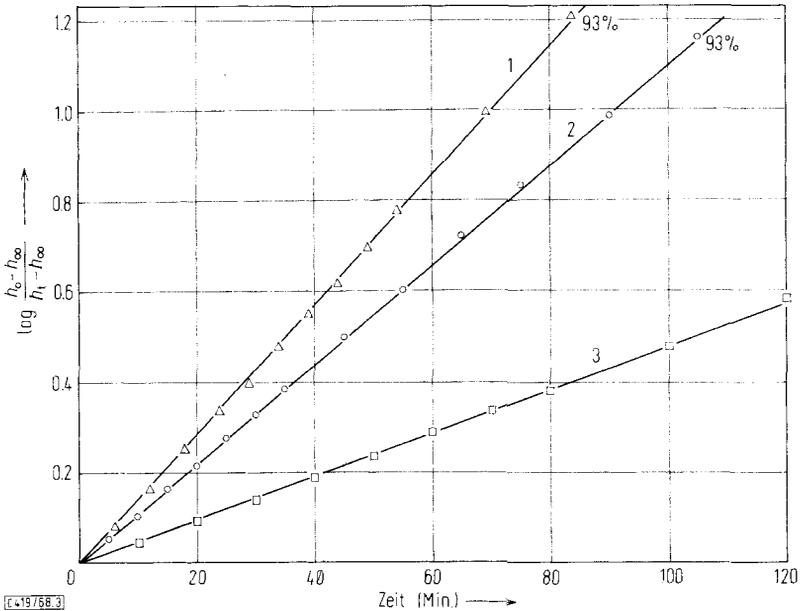
<sup>47)</sup> *M. M. Robison* und *B. L. Robison*, J. org. Chemistry **21**, 1337 (1956).

<sup>48)</sup> *H. L. Goering* und *R. R. Jacobson*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3277 (1958).

Die Auswertung erfolgte mit der integrierten RG-Gleichung erster Ordnung:

$$k_{1\downarrow} = \frac{2.303}{t} \log \frac{h_0 - h_{\infty}}{h_t - h_{\infty}}$$

Im Diagramm des logarithmischen Steighöhen-Ausdrucks gegen die Zeit ermittelte man die Steigung der Geraden, die durch den Koordinaten-Schnittpunkt gehen muß. Die Abbild. 3 zeigt, daß man mit dieser zuverlässigen Methode bis zu hohen Umsätzen lineare Beziehungen erhält. Zur Umrechnung auf  $k_2$  dividierte man  $k_{1\downarrow}$  durch [Dipolarophil]  $\cdot$  0.5 [Nitron], also durch die Dipolarophil-Konzentration nach Halbreaktion. Bei Mehrfachmessungen betrug die Fehlerstreuung im  $k_2$  selten über  $\pm 2\%$ .



Abbild. 3. Dilatometrische Messungen der Cycloadditionen des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons (0.130 m) an Acrylsäure-methylester (Nr. 1), Acrylnitril (Nr. 2) und Methacrylsäure-methylester (Nr. 3) in Toluol bei 85°

**Lösungsmittelreinigung:** Meist wurden die Vorschriften von Bunge<sup>49)</sup> befolgt. Dioxan reinigte man nach Stumpf<sup>50)</sup>, Dimethylsulfoxid nach l. c.<sup>51)</sup>. Dimethylformamid wurde nur i. Vak. feinfractioniert;  $n_D^{25}$  1.4276. 1.2-Dimethoxy-äthan schüttelte man 2 Tage mit Natriumpulver, dekantierte und fraktionierte über Calciumhydrid; Sdp.<sub>720</sub> 84.0°,  $n_D^{20}$  1.3817.

Die Umrechnung der  $k_2(85^\circ)$ -Werte, in der folgenden Gleichung  $k_1$  genannt, auf  $k_2(120^\circ)$ <sup>20)</sup> bei einigen Additionskonstanten der Tab. 3 erfolgte nach

$$\log k_2 = \frac{T_1}{T_2} \log k_1 + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \log \frac{k_B}{h} + \log T_2 - \frac{T_1}{T_2} \log T_1 + \frac{\Delta S(T_2 - T_1)}{4.576 \cdot T_2} = 0.9109 \log k_1 + 0.6414$$

<sup>49)</sup> W. Bunge, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

<sup>50)</sup> W. Stumpf, Chemie und Anwendungen des 1.4-Dioxans, S. 16, Verlag Chemie, Weinheim 1956.

<sup>51)</sup> H. L. Schäfer und W. Schaffernicht, Angew. Chem. 72, 618 (1960).

## Dipolmomente

Apparatur, Messung und Auswertung wie früher beschrieben<sup>52)</sup>. In der Tab. 6 bedeuten:  $\gamma_2$  = Molenbruch des Gelösten,  $\epsilon_{12}$  und  $d_{12}$  = Dielektrizitätskonstante bzw. Dichte der Lösung,  $\Delta\epsilon/\gamma_2$  = Steigung der *DK*-Molenbruch-Funktion,  $\Delta d/\gamma_2$  = Steigung der Dichte-Molenbruch-Funktion,  $P_{2\infty}$  = Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung,  $R_D$  = Molrefraktion bei der D-Linie (aus Inkrementen).

Tab. 6. Meßdaten der Dipolmoment-Bestimmung in Benzol bei 25°

| Verbindung   | <i>DK</i> -Messung                |                  | Dichte-Messung              |                |
|--|-----------------------------------|------------------|-----------------------------|----------------|
|  | $10^4\gamma_2$                    | $\epsilon_{12}$  | $10^4\gamma_2$              | $d_{12}$       |
| <i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-nitron<br>(1)                           | 15.26<br>29.31                    | 2.2970<br>3184   | 29.58<br>56.73              | 0.87445<br>534 |
| $P_{2\infty} = 299$  | 43.21                             | 3434             | 82.22                       | 610            |
| $R_D = 43.0$   | 57.52                             | 3702             | 113.68                      | 722            |
|  | $\Delta\epsilon/\gamma_2 = 17.90$ |                  | $\Delta d/\gamma_2 = 0.330$ |                |
| 3,4-Dihydro-isochinolin- <i>N</i> -oxid (4)                                | 11.63<br>23.86                    | 2.3007<br>3251   | 21.42<br>44.18              | 0.87432<br>507 |
| $P_{2\infty} = 349$  | 43.99                             | 3691             | 90.62                       | 611            |
| $R_D = 45.0$   | 59.84<br>78.57                    | 4035<br>4437     | 64.99                       | 778            |
|  | $\Delta\epsilon/\gamma_2 = 21.10$ |                  | $\Delta d/\gamma_2 = 0.381$ |                |
| Acrylsäure-äthylester  | 45.49                             | 2.29153          | 49.09                       | 0.87358        |
| $P_{2\infty} = 89.5$   | 85.49                             | 30825            | 93.36                       | 378            |
| $R_D = 26.0$   | 127.2                             | 32478            | 140.05                      | 399            |
|  | 165.3                             | 33906            | 179.66                      | 414            |
|  | 205.6                             | 35589            |                             |                |
|  | $\Delta\epsilon/\gamma_2 = 0.386$ |                  | $\Delta d/\gamma_2 = 0.042$ |                |
| 2-Methyl-3-phenyl- <i>isoxazolidin-carbonsäure</i> -<br>(5)-äthylester (2) | 10.44<br>29.17                    | 2.28125<br>29664 | 13.40<br>34.19              | 0.87426<br>521 |
| $P_{2\infty} = 192$  | 47.69                             | 31898            | 43.26                       | 572            |
| $R_D = 66.0$   | 63.89                             | 32725            | 56.77                       | 638            |
|  | 81.94                             | 34277            |                             |                |
|  | $\Delta\epsilon/\gamma_2 = 8.62$  |                  | $\Delta d/\gamma_2 = 0.490$ |                |

52) R. Huisgen und H. Walz, Chem. Ber. 89, 2616 (1956).

[419/68]