

Rolf Huisgen, Leander A. Feiler¹⁾ und Peter Otto²⁾

Cycloadditionen der Ketene, IV³⁾

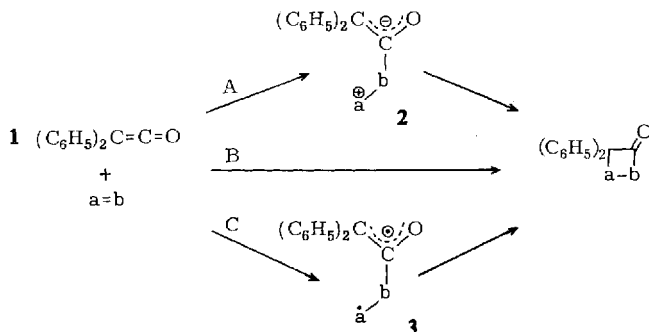
Kinetik der Cyclobutanon-Bildung aus Diphenylketen und ungesättigten Verbindungen⁴⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. April 1969)

Die Additionskonstanten des Diphenylketens an 19 Alkene, Vinyläther und Enamine werden in Benzonitril bei 40° photometrisch ermittelt und erstrecken sich über 7 Zehnerpotenzen. Elektronenliefernde Substituenten treten in Cyclobutanon-3-Stellung auf und beschleunigen die Cycloaddition. Die Additionen an Butylvinyläther und an 2,3-Dihydro-pyran werden in 9 bzw. 7 Lösungsmitteln gemessen, wobei $k_2(\text{Acetonitril})/k_2(\text{Cyclohexan})$ 160 bzw. 48 beträgt. Ein einstufiger Mehrzentren-Mechanismus mit Partialladungen im Übergangszustand wird für die Cycloadditionen an Alkene und Vinyläther vorgeschlagen.

Kinetische Messungen der Keten-Cycloadditionen lagen zu Beginn unserer Untersuchung nicht vor. Eine inzwischen veröffentlichte kleine Studie zur Lösungsmittelabhängigkeit⁵⁾ wird weiter unten besprochen. Geschwindigkeitsmessungen sollten einen bedeutsamen Beitrag zur mechanistischen Diskussion liefern. Die schon früher⁶⁾



¹⁾ Aus der Dissertat. L. A. Feiler, Univ. München 1967.

²⁾ Aus der Diplomarb. P. Otto, Univ. München 1968.

³⁾ III. Mitteil.: L. A. Feiler und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 3428 (1969), vorstehend.

⁴⁾ Vorläufige Mitteil.: R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4485.

⁵⁾ W. T. Brady und H. R. O'Neal, J. org. Chemistry **32**, 612 (1967).

⁶⁾ R. Huisgen und L. A. Feiler, Chem. Ber. **102**, 3391 (1969).

kurz erwähnten drei möglichen Reaktionswege für die Anlagerung des Ketens an eine ungesättigte Verbindung $a=b$ seien vorangestellt. Dabei muß der einstufige Mehrzentrenprozeß B durchaus nicht „ideal synchron“ sein in dem Sinne, daß im Übergangszustand die Schließung der beiden neuen σ -Bindungen prozentual gleich weit fortgeschritten ist.

A. Methode, Reaktionsordnung

Da bei zahlreichen Ketten-Additionen an olefinische Doppelbindungen die gebildeten Cyclobutanone nicht stabil sind, empfiehlt es sich, die Messung auf die sinkende Konzentration des Diphenylketens (**1**) zu gründen. Um dessen Weiterreaktion mit den Produkten sekundärer Ringöffnung zu unterdrücken, arbeitet man zweckmäßig mit größerem Überschuß an „Ketenophil“. Die acidimetrische Titration der bei der Hydrolyse von **1** entstehenden Diphenylelessigsäure erschien zunächst geeignet. Leider werden aber einige 4gliedrige Cycloaddukte schon bei Raumtemperatur unter Alkaliverbrauch gespalten.

Unter den spektrophotometrischen Methoden erzielte man mit der Messung der Lichtabsorption bei 418 m μ besser reproduzierbare Werte als mit der IR-Analyse. Verwendete man mindestens 10 Äquivalente Ketenophil, auf die Anfangskonzentration des Diphenylketens bezogen, dann war die Auswertung nach pseudoerster Ordnung möglich.

Die Lösungsmittel müssen frei von Wasser und anderen reaktiven Verunreinigungen sein; während der Messung ist auf Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu achten. Die Dimerisation von **1** ist langsam; nur bei Ketenophilen geringer Aktivität war die Korrektur nach dem „Blindverbrauch“ von **1** im betreffenden Solvens bedeutungsvoll.

Bei der Vereinigung mit überschüssigem Ketenophil folgte die Konzentrationsabnahme des gelben Diphenylketens bis zu 80proz. Umsatz und mehr dem Gesetz der ersten Ordnung (Abbild. 2). In Versuchen mit Butylvinyläther erwiesen sich die $k_{1\downarrow}$ -Werte als streng proportional der Ketenophil-Konzentration, womit die zweite Reaktionsordnung für die Cycloaddition nachgewiesen ist.

B. Strukturelle Variation des Ketenophils

In den Geschwindigkeitsvergleich wurden nur solche Ketenophile einbezogen, deren Umsetzung mit **1** in den vorstehenden Mitteilungen präparativ und hinsichtlich der Ausbeute untersucht worden war. Meist sind die Cyclobutanone ausreichend stabil. Wo diphenylacetylierte Olefine als Produkt auftraten, ließen sich häufig primäre Cycloaddukte nachweisen. Auch bei den beiden gemessenen Enaminen ließen sich die Cyclobutanone fassen. Nicht bei allen Enaminen sind die 4gliedrigen Cycloaddukte isolierbar. Daß sie auch dort Zwischenprodukte sind, ist eine Extrapolation, die im Lichte des über Dialkylketene und Enamine⁷⁾ vorliegenden Materials vernünftig erscheint.

Vinyläther lagen bei 40° in Benzonitril in der Größenordnung bequemer spektrophotometrischer Meßbarkeit. Daher wurden Substituenteneffekte und Strukturparameter vornehmlich an dieser Verbindungsklasse studiert (Tab. 1). Die Repro-

⁷⁾ Vgl. die in l. c.³⁾ angegebene Literatur.

duzierbarkeit von Parallelmessungen lag meist innerhalb von 1–3%. Da α -Methoxystyrol mit **1** gefärbte Nebenprodukte bildete, war hier die weniger genaue Bestimmung von k_2 aus der Anfangssteigung nötig. Die sehr hohe Additionskonstante des 1-Pyrrolidino-isobutens – Auswertung nach 2. Ordnung – trifft nur noch in der Größenordnung zu. Der k_2 -Wert des *trans*-Propenyl-propyläthers wurde aus dem Wert des *cis*-Isomeren mit der *cis*:*trans*-Konkurrenzkonstante⁸⁾ ergänzt.

Die k_2 -Werte erstrecken sich über 7 Zehnerpotenzen. Die Spanne der Substituenteneffekte wird noch größer, wenn man bedenkt, daß Acrylsäureester und Acrylnitril auch unter verschärften Bedingungen⁶⁾ nicht mit **1** zusammentreten. Die Doppelbindungen der Ketenophile seien im folgenden so geschrieben, wie es a = b im Schema S. 3444 entspricht, d.h. aus dem linken und rechten ketenophilen Zentrum der Formeln entstehen die Positionen 3 und 4 des 2.2-Diphenyl-cyclobutanon-Rings.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen des Diphenylketens an ungesättigte Verbindungen in Benzonitril bei 40.3°

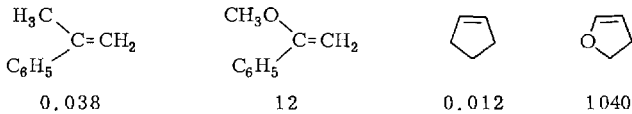
Ketenophil	$10^4 k_2$ (l/Mol · sec)	
a) Kohlenwasserstoffe		
Cyclopentadien	371,	374
Styrol	0.230,	0.230
Norbornen	0.158,	0.156
α -Methyl-styrol	0.038	
Cyclopenten	0.0122,	0.0128
b) Vinyläther		
2.3-Dihydro-furan	1 043,	1 030
2-Äthoxy-propen	231,	222
<i>cis</i> -Propenyl-propyläther	111,	109
Äthylvinyläther	44.7,	45.6
Butylvinyläther	45.2,	45.1
α -Methoxy-styrol	10.8,	12.4
1.3-Dioxol	4.71,	4.71
2.3-Dihydro-pyran	2.96,	3.03, 3.06
Dihydro-1.4-dioxin	1.35,	1.37
<i>trans</i> -Propenyl-propyläther	~0.6	
1-Äthoxy-isobuten	0.294,	0.286
<i>cis</i> - β -Methoxy-styrol	0.016,	0.021
c) Enamine		
1-Pyrrolidino-isobuten	~240 000	
1-Morpholino-isobuten	172,	166

Die Orientierung erfolgt stets so, daß der am stärksten elektronenliefernde Substituent ausschließlich in 3-Stellung des Cyclobutanons auftritt. In diesem Sinne vollziehen sich die Additionen an Propylen und Styrol⁶⁾. β -Methoxy-styrol und 1-Äthoxyisobuten liefern 3-Alkoxy-cyclobutanone; Phenyl- oder zwei Methylgruppen werden jetzt also in die 4-Stellung verdrängt⁹⁾.

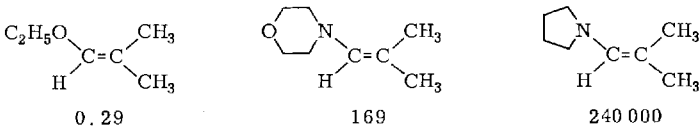
⁸⁾ R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. **102**, 3460 (1969), nachstehend.

⁹⁾ R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. **102**, 3405 (1969).

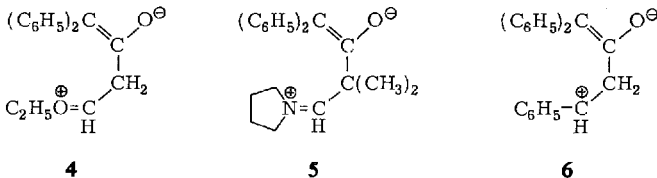
Schon die Desaktivierung des Äthylens durch Ester- oder Nitrilgruppe spricht gegen den Additionsweg C mit diradikalischer Zwischenstufe 3. Die Orientierung und die graduelle Abstufung der Geschwindigkeitskonstanten sind diejenigen, die man von der Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe 2 erwarten würde. Substituenten, die in 3-Stellung des Cyclobutanons auftreten, beschleunigen die Cycloaddition so, *als ob* es in der Zwischenstufe eine Carboniumladung zu stabilisieren gelte.



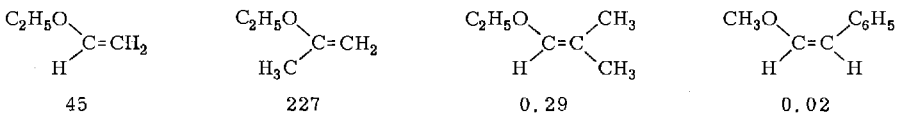
Der Ersatz von Alkyl gegen Alkoxy hat in den beiden vorstehenden Verbindungsparen Steigerungen des k_2 -Wertes um die Faktoren 300 bzw. 85000 zur Folge. Der Ersatz des Äthoxy- gegen den Pyrrolidino-Rest ist mit einer weiteren 10⁶fachen Steigerung verbunden. Dabei ist der Faktor 1400 zwischen 1-Morpholino- und



1-Pyrrolidino-isobuten bemerkenswert, der dem pK_B -Unterschied des Morpholins (5,64) und Pyrrolidins (2,68) entspringt. Die Formeln 4 und 5 illustrieren das niedrige Energieniveau der *als ob*-Zwischenstufen 2, die hier Oxonium- bzw. Imonium-



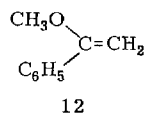
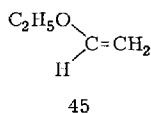
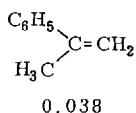
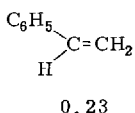
Zwitterionen sind. Es sei darauf hingewiesen, daß diradikalische Grenzformeln 3 für die Vinyläther- und Enamin-Addition eine Kovalenz weniger besitzen und schon deshalb sehr unwahrscheinlich sind.



Auch die Einführung eines Methyls in die α -Stellung des Äthylvinyläthers beschleunigt noch; die stabilisierende Wirkung des Methyls in Carbonium-Ionen ist hinlänglich bekannt. Dagegen vermindern die zusätzlichen Methylgruppen im 1-Äthoxy-

isobuten die Additionskonstante, vermutlich durch sterische Abschirmung des C-Atoms, das die Cyclobutanon-4-Position stellt. Noch stärker ist der Orthoeffekt des Phenyls im β -Methoxy-styrol (10³mal langsamer als Äthylvinyläther).

Die kräftige Förderung durch 3-Phenyl kommt in den Additionskonstanten der Tab. 1 nicht zur Geltung. Die präparative Erfahrung lehrt, daß Styrol **1** erheblich rascher aufnimmt als Propylen oder Hexen-(1)⁶⁾; die Monoalkyl-äthylene lagen nicht mehr im Bereich bequemer Meßbarkeit. **6** ist die *als ob*-Zwischenstufe der Styrol-Addition mit Benzylkation-Charakter. Den Einfluß der Vinylkonjugation zeigt der 30000fache Vorsprung des Cyclopentadiens vor Cyclopenten.



Daß α -Methyl-styrol — zwei aktivierende Gruppen — hinter Styrol um den Faktor 6 zurücksteht, ist wohl in der sterischen Mesomeriehinderung des Ketenophils begründet, die sich auch im UV-Spektrum ausweist¹⁰⁾. Für das Paar Äthylvinyl-äther/ α -Methoxy-styrol gilt das gleiche.



1040



4.7



3.0



1.3

Wie bei allen Cycloadditionen ist die Doppelbindung im 5gliedrigen Ring aktiver als im 6gliedrigen. Cyclohexen war unter unseren Bedingungen nicht mehr vernünftigermaßen meßbar, obwohl bei 110° die 1-Addition in mäßiger Ausbeute erzielt wurde¹¹⁾. Norbornen addiert an der gespannten Doppelbindung 12mal rascher als Cyclopenten. 2.3-Dihydro-pyran steht hinter 2.3-Dihydro-furan um den Faktor 350 zurück. Eine zweite Ätherfunktion an der Doppelbindung, die in der Cyclobutanon-4-Stellung auftritt, aktiviert nicht, sondern hemmt sogar um einen Betrag, der für den 5- und 6-gliedrigen Ring recht verschieden ist.

C. Lösungsmittelabhängigkeit

Die gleiche elektrophotometrische Methode wurde benutzt, um die Vereinigung von **1** mit Butylvinyläther (25–170 Moläquivalente) in verschiedenen Solventien zu messen. Aus Tab. 2 ergibt sich eine Beschleunigung auf das 160fache, wenn man von Cyclohexan zu Acetonitril vorrückt.

Nach Abschluß dieser Messungen berichteten *Brady* und *O'Neal*⁵⁾ über die k_2 -Werte der 1-Addition an 2.3-Dihydro-pyran in vier Lösungsmitteln. In Toluol sollte die Reaktion 3.6mal *rascher* sein als in Dimethylformamid; die Werte in Tetrahydrofuran und Butyronitril lagen dazwischen. Die amerikanischen Autoren setzten Dihydro-

¹⁰⁾ *A. D. Walsh*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**, 32 (1947).

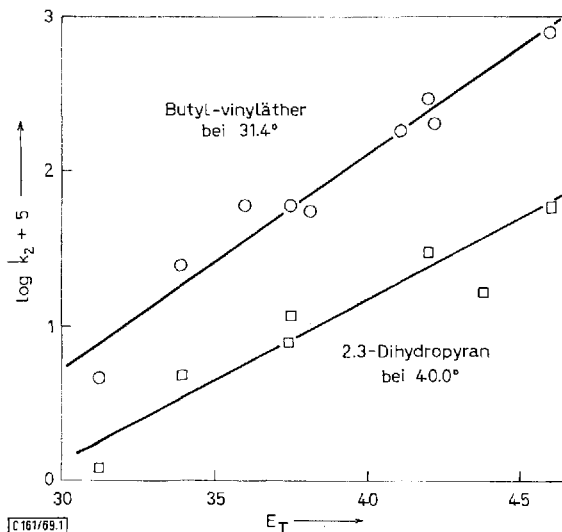
¹¹⁾ *L. I. Smith*, *C. L. Agre*, *R. M. Leekley* und *W. W. Prichard*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 7 (1939).

pyran mit **1** im 2:1-Verhältnis um und bestimmten das Sinken der Ketenophil-Konzentration gaschromatographisch.

Die Unvereinbarkeit mit unseren Daten veranlaßte uns, die Solvensabhängigkeit des Systems **1** + Dihydropyran für eine größere Zahl von Lösungsmitteln mit unserer photometrischen Methode zu messen (Tab. 2). Auch hier resultierte eine positive Abhängigkeit von der Solvenspolarität; mit $k_2(\text{Acetonitril})/k_2(\text{Cyclohexan}) = 48$ ist sie etwas kleiner als für Butylvinyläther. Die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten beider Systeme zeigen leidlich lineare Beziehungen zum empirischen Parameter $E_T^{12)}$ der Solvenspolarität (Abbild. 1).

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Cycloadditionen des Diphenylketens an Butylvinyläther und an 2,3-Dihydropyran; in Klammern Werte von *Brady* und *O'Neal*⁵⁾

Solvens	Butylvinyläther	2,3-Dihydro-pyran bei 40.0°	
	bei 31.4° (photometr.) $10^4 k_2$ (l/Mol · sec)	(photometr.) $10^4 k_2$ (l/Mol · sec)	(gaschromat.) $10^4 k_2$ (l/Mol · sec)
Cyclohexan	0.46	0.121	
Toluol	2.48	0.480	0.516 (0.342)
Essigester	5.48		
Tetrahydrofuran		0.788	(0.235)
Dioxan	5.88		
Chlorbenzol	5.92	1.17	
Methylenchlorid	18.2		
Dimethylformamid		1.65	1.70 (0.094)
Aceton	19.8		
Butyronitril			(0.156)
Benzonitril	28.8	3.04	2.91
Acetonitril	74.9	5.85	



Abbild. 1. Beziehungen des empirischen Parameters $E_T^{12)}$ der Solvenspolarität zu den $\log k_2$ -Werten der Cycloadditionen der Tab. 2

¹²⁾ C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 29 (1965).

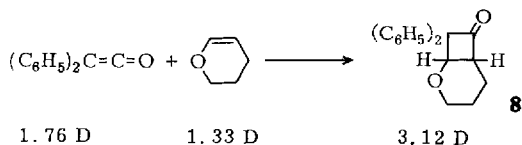
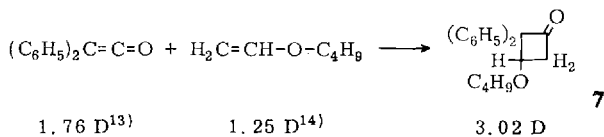
Angesichts der Abweichungen unserer k_2 -Werte von denen der amerikanischen Autoren⁵⁾ nahmen wir eine Kontrolle in doppelter Form vor. Wir wiederholten Messungen in 3 Lösungsmitteln mit der von *Brady* und *O'Neal*⁵⁾ benutzten Methode, nämlich der gaschromatographischen Bestimmung des unverbrauchten Dihydropyrans. Während das Solvens im System von *Brady* und *O'Neal*⁵⁾ nur 50% ausmachte, erhöhten wir allerdings den Lösungsmittel-Anteil auf 80%; die Reaktanten wurden etwa im 1:1-Verhältnis umgesetzt, die k -Werte nach 2. Ordnung ermittelt. Die Daten stimmten mit denen photometrischer Analyse befriedigend überein (Tab. 2); in der geringeren Streuung der Meßpunkte zeigte sich die Überlegenheit der photometrischen Methode.

Darüber hinaus ließen wir Diphenylketen mit überschüssigem Dihydropyran unter den Bedingungen der photometrischen Geschwindigkeitsmessung für eine Halbwertszeit (berechnet) reagieren und löschten durch Zugabe des viel aktiveren 2.3-Dihydrofurans; die NMR-Analyse ergab 52% Dihydropyran- und 48% Dihydrofuran-Addukt.

Zwar läßt sich auf der Grundlage der *Kirkwood-Onsager*-Theorie die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante nur in sehr begrenztem Rahmen richtig wiedergeben¹²⁾. Zu den gefahrlosesten Anwendungen gehört die Voraussage, daß die Reaktion zweier Dipolmoleküle den Solvenseinfluß Null erwarten läßt, wenn im vorliegenden Fall gilt:

$$\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)_1 + \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)_{\text{Ketenophil}} = \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)_{\text{Übergangszustand}}$$

Die im nachstehenden Formelschema angeführten Dipolmomente wurden teilweise der Literatur entnommen, teilweise in Benzol bei 25° gemessen. Statt der unbekanntenen Molvolumina setzte man die Molekulargewichte ein. Die Lösungsmittelabhängigkeit sollte Null sein, wenn das Dipolmoment des Übergangszustandes der 1-Addition an Butylvinyläther 3.05 D beträgt; das entspricht fast genau dem Moment des Addukts **7** (3.02 D). Für die Bildung des Dihydropyran-Addukts **8** (3.12 D) errechnet sich mit dem elektrischen Moment von 3.3 D für den Übergangszustand ein fehlender Lösungsmiteleinfluß. Die positive Abhängigkeit von der Solvenspolarität lehrt, daß in Wirklichkeit die Ladungstrennung in den Übergangszuständen größer sein muß als in den Addukten.



¹³⁾ C. L. Angyal, G. A. Barclay, A. A. Hukins und R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2583.

¹⁴⁾ M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1243 (1947).

Die relative räumliche Orientierung der Reaktanten mag in Übergangszustand und Addukt verschieden sein. Sowohl diese Änderungen in der Raumanordnung als auch diejenigen in der Verteilung der Bindungselektronen können für das größere Moment der Übergangszustände gegenüber denen von **7** und **8** maßgebend sein. Solange die Richtungen der Dipolmomente in Komponenten und Addukten nicht bekannt sind¹⁵⁾, ist an eine Aufteilung nicht zu denken.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Diphenylketen-Cycloadditionen ist wesentlich geringer als die von Reaktionen, bei denen eine starke Ladungstrennung im Übergangszustand auftritt bzw. eine zwitterionische Zwischenstufe aus dem geschwindigkeitsbestimmenden Akt hervorgeht. Für die Cycloaddition des Tetracyanäthylens an 4-Methoxy-styrol fand *Wiley*¹⁶⁾ $k_2(\text{Acetonitril})/k_2(\text{Cyclohexan}) = 63000$. Weitere Vergleichsdaten mit *Menschutkin*-Reaktionen¹⁷⁾ und der Addition von Piperidin an Propiolsäure-methylester finden sich in Tab. 3. Die Empfindlichkeit R_E gegenüber dem Lösungsmiteleinfluß sei definiert:

$$R_E = \Delta \log k / \Delta E_T$$

Tab. 3. Empfindlichkeit einiger Reaktionen gegenüber dem Einfluß der Solvenspolarität

Reaktion	R_E	$\frac{k_2(\text{Acetonitril})}{k_2(\text{Cyclohexan})}$	$\frac{k_2(\text{Benzonitril})}{k_2(\text{Cyclohexan})}$
1 + Butylvinyläther	0.14	160	63
1 + 2.3-Dihydro-pyran	0.11	48	25
Tetracyanäthylen + 4-Methoxy-styrol ¹⁶⁾	0.33	63000	
Triäthylamin + Äthyljodid ¹⁸⁾	0.54		1120
Tripropylamin + Methyljodid ¹⁹⁾	0.26	6800	5600
Piperidin + Propiolsäureester ²⁰⁾	0.19	850	

D. Aktivierungs-Parameter

Nur für ein einziges System, nämlich **1** + Butylvinyläther in Benzonitril, bestimmten wir die Additionskonstante bei mehreren Temperaturen und erhielten die *Eyring*-Parameter, die in der Größenordnung mit den von *Brady* und *O'Neal*⁵⁾ für Dihydro-pyran ermittelten übereinstimmen (Tab. 4). Aktivierungsentropien von -30 bis -40 Clausius wurden auch für 1,3-Dipolare Cycloadditionen²¹⁾ und Diels-Alder-Additionen²²⁾ gefunden, wie mit je einem Beispiel in Tab. 4 belegt.

¹⁵⁾ Dies gilt auch für das Moment von **1**. *C. L. Angyal et al.*¹³⁾ nehmen für Ketene und Ketone gleichgerichtete Dipolmomente an; die Argumentation ist wohl nicht ganz überzeugend.

¹⁶⁾ *D. W. Wiley*, Central Research Department, Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), Privatmitteilung.

¹⁷⁾ Die Quartärisierung von tert. Aminen mit Alkyljodiden liefert bei Auftragung gegen E_T oder andere Polaritätsparameter *keine* Gerade, sondern eine sich mit zunehmender Lösungsmittelpolarität abflachende Kurve. Die R_E -Werte der Tab. 3 beziehen sich auf die steile Anfangssteigung; in den Geschwindigkeitsverhältnissen der Nitrile kommt schon die Abflachung zur Geltung.

¹⁸⁾ *H. G. Grimm, H. Ruf und H. Wolff*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **13**, 301 (1931).

¹⁹⁾ *J. C. Jungers, L. Sajus, I. de Aguirre und D. Decrooq*, *Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides* **21**, 109, 137 (1966).

²⁰⁾ *B. Giese und R. Huisgen*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1889.

²¹⁾ Übersicht: *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 742, 746 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633, 637 (1963).

²²⁾ Übersicht: *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **79**, 76, 88 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 16, 28 (1967).

Tab. 4. Aktivierungsenergien einiger Cycloadditionen

Reaktion	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)
1 + Butylvinyläther in Benzonitril	9.3	-40
1 + 2.3-Dihydro-pyran in Tetrahydrofuran ⁵⁾	9.1	-43.5
Dimethylfumarat + Diphenyldiazomethan in DMF ²³⁾	8.5	-39
Cyclopentadien + <i>N</i> -Phenyl-maleinimid in Dioxan ²⁴⁾	7.5	-38

Der hohe Ordnungszustand in den Aktivierungskonfigurationen von Mehrzentren-Additionen verrät sich in großen negativen Aktivierungsentropien. Für die Unterscheidung der Mehrzentren-Cycloaddition des Diphenylketens vom zweistufigen Prozeß über das Zwitterion **2** messen wir dem ΔS^\ddagger jedoch keine entscheidende Bedeutung zu. Die mit der Bildung von **2** zunehmende Elektrostriktion der Solvensmoleküle könnte zu Entropietönungen gleicher Größenordnung führen.

E. Ein- oder zweistufige Addition?

Wengleich die Orientierungsphänomene bei der Diphenylketen-Addition die für die Bildung von **2** erwarteten sind^{3,6,9)}, sprechen mehrere Gründe gegen die zwitterionische Zwischenstufe bei der Verwendung von Alkenen oder Vinyläthern als Ketenophile:

1. Bei der geschwindigkeitsbestimmenden Bildung von **2** sollte das ketenophile Zentrum a schon im Übergangszustand den größeren Teil der positiven Ladung tragen. Die Effekte von Substituenten an diesem Zentrum sind groß (Tab. 1), aber nicht groß genug. Obwohl in den σ -Zwischenstufen der elektrophilen aromatischen Substitution — hier gilt es, eine positive Ladung zu stabilisieren — die Substituenteneinflüsse durch die Einbeziehung in die aromatische π -Wolke gedämpft werden, treten dort Effekte höherer Größenordnung auf²⁵⁾. Beim Übergang von Toluol zu Anisol und Dimethylanilin steigt die Bromierungs-Konstante um 10^7 bzw. 10^{16} . Obwohl die olefinische Bromierung eine Mehrzentren-Addition als Primärstufe — die stereospezifische *trans*-Addition verlangt eine solche — enthält²⁶⁾, verbleibt immer noch ein Substituenteneffekt beachtlicher Größe; Tetramethyläthylen nimmt in Methanol bei 25° 10^6 mal rascher Brom auf als Äthylen²⁷⁾. Über die Acylierung sind weniger Vergleichsdaten bekannt. Anisol wird 2300mal rascher mit Acetylchlorid/ AlCl_3 acetyliert als Toluol²⁸⁾.

2. Der Einfluß der Solvenspolarität auf die Additions-Konstante ist für die geschwindigkeitsbestimmende Bildung von **2** zu klein. Natürlich hängen Solvation und Verminderung des *Coulomb*-Potentials von der Entfernung der Ladungszentren

²³⁾ R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **73**, 170 (1961).

²⁴⁾ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964).

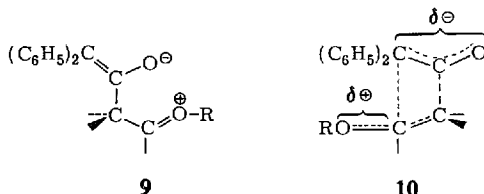
²⁵⁾ R. O. C. Norman und R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, S. 134, 139, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1965.

²⁶⁾ Nachweis von cyclischen Bromonium-Ionen: G. A. Olah und J. M. Bollinger, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4744 (1967); **90**, 947 (1968).

²⁷⁾ J. E. Dubois und G. Mouvier, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1325.

²⁸⁾ H. C. Brown und G. Marino, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1658 (1962).

in **2** ab. Man könnte an die Bildung eines Zwitterions aus **1** und Vinyläther in der Konfiguration **9** denken, wo die räumliche Nähe der Ladungszentren die Solvation einschränkt. Gerade diese Konfiguration des Zwitterions wird von der *cis*-Stereospezifität der 1-Cycloadditionen ausgeschlossen⁸⁾.



Man muß auch die reversible Bildung eines Zwitterions im Rahmen eines dem geschwindigkeitsbestimmenden Ringschluß vorgelagerten Gleichgewichts diskutieren. Tatsächlich sollten die Einflüsse der Solvenspolarität auf die Gleichgewichtskonzentration des Zwitterions und auf die Geschwindigkeit der Ringschließung einander entgegengesetzt sein, was zu geringer Solvensabhängigkeit des Gesamtprozesses führen könnte. Die Beobachtungen zum sterischen Ablauf der Cycloadditionen an *cis-trans*-isomere Vinyläther⁸⁾ sind unvereinbar mit dieser Form des Energieprofils (s. nachfolg. Mitteilung).

Im Übergangszustand einer einstufigen 2+2-Cycloaddition kann die Schließung der beiden neuen σ -Bindungen prozentual recht unterschiedlich fortgeschritten sein. Mehrzentren-Additionen mit ungleicher Geschwindigkeit der Bindungsschließung können gar als Norm, der „ideal-synchrone“ Grenzfall als Ausnahme, gelten. Der Übergangszustand **10**, bei dem ungleiche Entwicklung der beiden neuen Bindungen zum Auftreten von Partialladungen führt, trägt allen Experimentaldaten Rechnung: Einfluß der Solvenspolarität, Zusammenspiel elektronischer und sterischer Substituenteneffekte im Ketenophil, Stereospezifität⁸⁾.

Katz und Dessau²⁹⁾ setzten 1-d-Cyclohexen mit **1** um und beobachteten einen sekundären kinetischen Isotopie-Effekt von 1.09–1.18. Der Schluß auf einen hinsichtlich der neuen Bindungen asymmetrischen Übergangszustand ist wohl mit **10** vereinbar. Über die Größe der „Asymmetrie“ kann man nichts aussagen, da sekundäre Isotopie-Effekte im Ursprung ungenügend verstanden, als mechanistisches Kriterium daher nur begrenzt aussagefähig sind.

Sind alle Keten-Cycloadditionen an ungesättigte Verbindungen einstufige Mehrzentren-Reaktionen? Bei der Umsetzung des Dimethylketens mit 1-Dialkylaminoisobutenen zeigten wir, daß 1:1- und 6gliedrige 2:1-Cycloaddukte über die gemeinsame Zwischenstufe des **2** entsprechenden Zwitterions entstehen³⁰⁾. Die optimale Stabilisierung der positiven Ladung als Imonium-Ion macht hier den zweistufigen Weg über das Zwitterion energetisch möglich. Analoge Abfangversuche des „1,4-Dipols“ **2** mit Diphenylketen wurden in der Aussagekraft dadurch geschwächt, daß die aus **1** gebildeten Cyclobutanone häufig zur *nachträglichen* Ringöffnung zu **2** sowie zu Umlagerungen und Weiterreaktionen von **2** aus befähigt sind^{3,6,9)}. Immer dann,

²⁹⁾ T. J. Katz und R. Dessau, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2172 (1963).

³⁰⁾ P. Otto, L. A. Feiler und R. Huisgen, Angew. Chem. **80**, 759 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 737 (1968).

wenn sich Cyclobutanone aus **1** mit Alkenen oder Vinyläthern als resistent gegen **1** erwiesen, ließen sich auch keine 2:1-Cycloaddukte aus dem Ketenophil bei hoher **1**-Konzentration erhalten. Wo die Trennungslinie zwischen ein- und zweistufiger Keten-Addition im einzelnen verläuft, müssen weitere Studien zeigen. Die Frage nach der Vereinbarkeit der einstufigen Cyclobutanon-Bildung mit den Regeln zur Erhaltung der Orbital-symmetrie wird in der nachstehenden Mitteilung diskutiert.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für freundliche Förderung. Herrn *G. Staudinger* danken wir für geschickte und fleißige Hilfe bei den kinetischen Messungen, Fräulein *H. Görling* und Herrn *H. Huber* für die Messung der Dipolmomente.

Beschreibung der Versuche

Reinigung der Materialien

*Diphenylketen (1)*⁶⁾, frisch i. Hochvak. destilliert und unter N₂ aufbewahrt.

*Butylvinyläther*⁹⁾; *2,3-Dihydro-pyran*: Nach Reinigung an Al₂O₃ (Woelm, neutral) wurde unter Stickstoff von Diphenylketen abdestilliert und vor jedem Versuch erneut destilliert.

Lösungsmittel wurden nach *Bunge*³¹⁾ gereinigt; davon abweichend: *Chlorbenzol* nach l. c.³²⁾, dann über basisches Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe I) filtriert; Sdp.₇₂₅ 130.5°. *Aceton*, p. a. (Merck) über neutrales Al₂O₃ filtriert, dann über P₂O₅ destilliert und nach 24stdg. Aufbewahren mit etwas **1** erneut destilliert. Auch alle anderen Solventien wurden vor Gebrauch von **1** abdestilliert.

Photometrische Geschwindigkeitsmessungen

Die Abnahme der orangegelben Farbe des Diphenylketens (**1**) wurde mit dem lichtelektrischen Photometer Elko II (Firma Zeiss), dessen Küvettenkasten vom Thermostatenwasser umspült wird, verfolgt; am Schwerpunkt des Filters S 42E (418 m μ) beträgt in Cyclohexan der molare dekadische Extinktionskoeffizient $\epsilon = 150$; Maximum bei 399 m μ mit $\epsilon = 310$. 6 Konzentrationen einer Verdünnungsreihe von 7–0.7 mMol/l **1** in Toluol bei 32° — Ein- und Umfüllen der Ketenlösungen unter Reinstickstoff-Dusche — erfüllten in der 1-cm-Küvette das *Lambert-Beersche* Gesetz. Die Temperatur wurde mit 0.1°-Thermometer im Küvettenkasten bestimmt.

Ausführung: Meßkolben, Küvetten und Spritzen wurden nach sorgfältiger Reinigung über Diphosphorpentoxid im Exsikkator aufbewahrt und vor Gebrauch mit nachgereinigtem Stickstoff gespült. In einen 10-ccm-Meßkolben füllte man die Einwaage an gaschromatographisch reinem Ketenophil bei 20° mit wasserfreiem, entgastem Solvens bis zur Marke auf, überführte 5–6 ccm davon in eine 1-cm-Küvette, so daß nur noch ein geringer Gasraum verblieb; die Vergleichsküvette enthielt 5 ccm des reinen Solvens. Nach 45 Min. Thermostatisierung im Küvettenkasten wurden unter Stickstoffdusche mit der Agla-Spritze 7–10 cmm frisch destilliertes **1** zugefügt. Nach Verschließen schüttelte man kurz und bestimmte die 1-Anfangsextinktion E_a . Die Erfahrung lehrte, daß Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff in den ersten 10 Min. mit **1** abreagieren. Bei Reaktionen pseudoerster Ordnung wurde erst nach 15 Min. die **1**-Startextinktion E_0 festgelegt; dann erfolgten über 3–4 Halbwertszeiten 10–20 Extinktionsmessungen. Natürlich befand sich die Küvette mit dem Reaktionssystem

³¹⁾ *W. Bunge*, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

³²⁾ *K. B. McAlpine* und *C. P. Smyth*, J. chem. Physics 3, 55 (1935).

nur während der Messung im Lichtweg. Bei einigen Umsetzungen traten gefärbte Nebenprodukte auf; die nach 10 Halbwertszeiten abgelesene Extinktion wurde vereinfachend von allen Extinktionswerten E_0 bis E_t abgezogen.

Auswertung: Bei Verwendung von 10 oder mehr Moläquiv. Ketenophil ermittelte man $k'_{1\psi}$ graphisch — Abbild. 2 bietet einige Beispiele — nach

$$k'_{1\psi} = \frac{2.303}{t} \log \frac{E_0}{E_t}$$

Die Konzentrations-Zeit-Funktionen waren meist bis zu 80proz. oder höherem Umsatz linear. In einigen Fällen ließen sich kleine gerichtete Abweichungen dadurch beseitigen, daß man von den E_t -Werten einige % von E_0 subtrahierte.

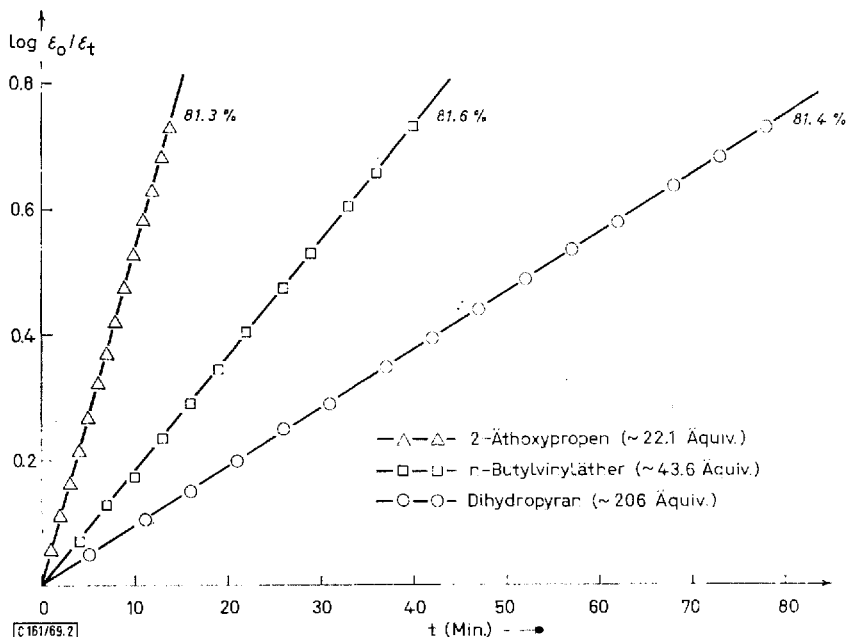


Abbildung 2. Kinetik der Umsetzungen des Diphenylketens ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/l) mit einigen Ketenophilen in Benzonitril bei $40,2^\circ$

Von dem $k'_{1\psi}$ -Wert wurde k_{1L} , der 1-Blindverbrauch des Solvens, abgezogen. Dazu verfuhr man mit einer Probe der gleichen Lösungsmittel-Charge genau wie oben, aber ohne Ketenophil-Zusatz. Der langsame 1-Verbrauch geht auf dessen Dimerisation und Umsetzung mit Verunreinigungen des Solvens zurück. Die Extinktionsabnahme der Blindreaktion ließ sich innerhalb gewisser Zeitgrenzen nach der 1. Ordnung auswerten. Die Reproduzierbarkeit von k_{1L} ist mit $\pm 15\%$ nicht gut. Allerdings ist die Blindkorrektur meist sehr klein (siehe Tab. 5–7); im ungünstigsten Fall erreichte sie 18% des $k'_{1\psi}$ -Werts.

Für die Berechnung von k_2 bediente man sich der Ketenophil-Konzentration A bei 1-Halbverbrauch, wobei A_0 die aus der Einwaage ermittelte, nach der Temperaturendeckung des Lösungsmittels und nach dem 1-Verbrauch in der Thermostatisierungsperiode korrigierte Konzentration, und C_a die der Extinktion E_a entsprechende 1-Konzentration bedeuten.

$$k_2 = k_{1\psi}/A = k_{1\psi}/\left(A_0 - \frac{C_a}{2}\right)$$

Sonderfälle: Bei α -Methoxy-styrol Auswertung nach der Methode der Anfangssteigung. 2-Äthoxy-propen: Korrektur der E_T -Werte mit 5% E_0 . Styrol und α -Methyl-styrol mit 5% 2,4-Dinitro-benzol als Stabilisator. Der hohe k_2 -Wert des 1-Pyrrolidino-isobutens ist das Resultat folgender Näherungsmethode: Zu 10 ccm Benzonnitril in der 2-cm-Küvette fügte man ca. 0.03 mMol I mit der Agla-Spritze und las nach 1 Stde. bei 40.2° die Extinktion ab. Das Enamin wurde so eingewogen, daß nach Auffüllen mit Benzonnitril auf 10 ccm davon 0.2 ccm die dem Keten äquiv. Menge enthielten. Man stellte die Extinktionsskala des Photometers auf ca. $\frac{1}{3}$ zurück, setzte der 1-Lösung mit Tuberkulin-Spritze 0.200 ccm Enaminlösung zu und stoppte die Zeit, bis der Zeiger des Spannungsmeßgeräts die Nullmarke passierte. Mit 9 Einwaagen gelangte man zu 9 Konzentrationswerten; die k_2 -Werte streuten von 19.2 bis 32.3 $l/Mol \cdot sec$; Mittelwert in Tab. 1.

Meßergebnisse in Tab. 5–7.

Tab. 5. Diphenylketen (C_0) und Butylvinyläther (A_0): a) Reaktionsordnung bei 31.3° in Toluol; b) Temperaturabhängigkeit in Benzonnitril

Temp. °C	C_0 (mMol/l)	A_0 (mMol/l)	Messung bis % Umsatz	$10^5 k_{1\psi}$ (sec ⁻¹)	$10^5 k_L$ (sec ⁻¹)	$10^4 k_2$ ($l/Mol \cdot sec$)
a) 31.3	5.8	380.4	86.4	10.2	0.66	2.52
31.3	5.2	285.6	77.7	7.68	0.66	2.48
31.3	5.2	178.2	74.4	4.99	0.66	2.47
b) 20.1	5.4	187.4	81.8	28.2	0.12	15.2
20.2	5.6	157.9	81.7	23.7	0.12	15.2
31.7	4.4	185.5	82.2	54.1	0.12	29.5
31.7	4.3	195.7	80.1	55.6	0.12	28.7
40.2	3.9	131.0	80.9	58.5	0.22	45.2
40.2	3.6	157.1	81.6	70.2	0.22	45.1

Tab. 6. Umsetzungen des Diphenylketens mit Ketenophilen in Benzonnitril bei 40.3°; Werte $10^4 k_2$ in Tab. 1

Ketenophil	C_0 (mMol/l)	A_0 (mMol/l)	Messung bis % Umsatz	$10^5 k_{1\psi}$ (sec ⁻¹)	$10^5 k_L$ (sec ⁻¹)	$10^4 k_2$ (sec ⁻¹)
Cyclopentadien	7.2, 6.8	759, 714	92, 98	27.7, 26.0		0.52
Styrol	5.9, 5.7	1352, 1664	87, 72	3.28, 3.97		0.21
Norbornen	6.5, 6.9	2975, 2587	87, 79	4.88, 4.22		0.19
α -Methyl-styrol	7.4	2119	86	1.18		0.36
Cyclopenten	6.6, 6.7	4454, 5378	56, 58	0.653, 0.798		0.11
2,3-Dihydro-furan	1.8, 2.2	89.2, 99.7	85, 85	921, 1027		0.12
2-Äthoxy-propen	3.6, 4.2	114, 93	81, 82	259, 202		0.12
cis-Propenyl-propyläther	3.8, 2.8	116, 131	78, 82	126, 141		0.12
Äthylvinyläther	4.3, 4.0	155, 178	82, 82	68.4, 80.4		0.12
Butylvinyläther	3.9, 3.6	131, 157	81, 82	58.5, 70.2		0.22
α -Methoxy-styrol	4.7, 5.0	215, 271	(vgl. Text)	23.0, 33.3		0.12
1,3-Dioxol	7.6, 7.8	2168, 1939	85, 89	102, 91.2		0.17
2,3-Dihydro-pyran	7.6, 8.0	1241, 1095	86, 86	37.8, 33.7		0.36
Dihydro-1,4-dioxin	8.3, 8.2	1911, 825	88, 86	26.0, 11.5		0.21
1-Äthoxy-isobuten	4.1, 4.6	751, 1424	61, 79	2.22, 4.27		0.12
cis- β -Methoxy-styrol	6.1, 6.0	2289, 2254	74, 71	0.65, 0.86		0.28, 0.38
1-Morpholino-isobuten	1.8, 1.8	48.8, 57.9	78, 79	82.7, 94.8		0.38

Tab. 7. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionen des Diphenylketens mit a) Butylvinyl-äther bei 31.4°, b) 2.3-Dihydro-pyran bei 40.0°; k_2 -Werte in Tab. 2

Solvens	C_0 (mMol/l)	A_0	Messung bis % Umsatz	$10^5 k_1 \phi$ (sec ⁻¹)	$10^5 k_L$ (sec ⁻¹)
a) Cyclohexan	6.1, 6.1	1061, 937	82, 75	5.74, 4.76	0.65
Essigester	4.5, 4.8	151, 249	84, 81	8.32, 14.3	0.41
Dioxan	4.3, 5.6	280, 202	82, 84	18.7, 14.7	2.75
Chlorbenzol	5.8, 5.6	224, 290	78, 83	13.7, 17.9	0.76
Methylenchlorid	5.3, 4.9	212, 279	81, 81	38.4, 50.7	0.42
Aceton	5.5, 5.6	255, 301	85, 82	50.7, 57.8	0.55
Benzonitril	4.4, 4.3	188, 198	82, 80	54.1, 55.6	0.12
Acetonitril	4.0, 4.1	99.6, 163	81, 81	75.8, 121.6	0.74
b) Cyclohexan	6.7, 4.8	1455, 1731	74, 79	2.02, 2.30	0.24
Toluol	8.7, 7.4	1465, 1445	83, 88	7.67, 7.36	0.57
Tetrahydrofuran	8.7, 7.1	1296, 1497	82, 81	12.1, 13.8	1.97
Chlorbenzol	6.4, 5.9	1687, 1240	84, 85	19.5, 14.5	0.53
Dimethylformamid	9.2, 8.6	1310, 1238	89, 83	23.4, 22.1	1.81
Benzonitril	7.6, 8.0	1241, 1095	86, 86	37.8, 33.7	0.36
Acetonitril	8.0, 5.2	1084, 1161	86, 85	64.0, 69.6	1.34

Präparative Halbreaktion mit 2.3-Dihydro-pyran: Im 100-ccm-Meßkolben füllte man 14.76 g (0.176 Mol) *Dihydropyran* mit Benzonitril bei 20° zur Marke auf, was 1.724 m bei 40° entspricht. Einem im 40°-Thermostaten befindlichen 250-ccm-Kolben, in den 655 mg (3.37 mMol) **1** unter Stickstoff eingefüllt wurden, setzte man die auf 40° thermostatisierte Ketophil-Lösung und nach 22.28 Min. (berechnete Halbwertszeit) 12 ccm *2.3-Dihydrofuran* zu. Man entfernte Solvens und Ketophile bis 40° (Bad) i. Hochvak. und erhielt 971 mg Rohprodukt, dem man 867 mg *1.1.2.2-Tetrachlor-äthan* als Standard ($s \tau$ 4.10) zusetzte. Der NMR-Analyse (CDCl₃) legte man die Flächen der Dubletts zugrunde, die auf die tert. Protonen in Nachbarschaft des Äthersauerstoffs zurückgehen, für das Dihydropyran-Addukt τ 5.01, für das Dihydrofuran-Addukt 4.61. Man fand 488.1 mg (52%) *Dihydropyran-Addukt* und 431.8 mg (48%) *Dihydrofuran-Addukt*.

Gaschromatographische Geschwindigkeitsmessung

In Benzonitril bei 40°: 505.1 mg (6.01 mMol) *2.3-Dihydro-pyran* und 652.1 mg *Toluol* (mitgeführter Standard) füllte man mit Benzonitril auf 10.0 ccm auf, thermostatisierte auf 40°, setzte zur Nullzeit der Messung 1648.4 mg (8.49 mMol) **1** unter Stickstoff zu und verschloß mit Gummistopfen, der mit Durchstechmembran versehen war. Sofort und in Abständen von ca. 20 Min. entnahm man mit der Spritze 14 Proben, die man in den Gaschromatographen (Perkin Elmer, Modell 116/II) einführte: Siliconöl XE 60 auf 6m-Säule, 53°, 2.5 at H₂, 3.5 l H₂/Stde.; Ret.-Zeiten 5.75 Min. für Dihydropyran und 9.42 Min. für Toluol. Der mit 4 künstl. Gemischen ermittelte Flächenfaktor Dihydropyran/Toluol betrug $f_D = 1.00$. Die Peaks auf dem Registrierpapier wurden ausgeschnitten und gewogen. Wenn man das Verhältnis der Peak-Gewichte von Dihydropyran und Toluol zur Nullzeit G_0D/G_0T mit der Dihydropyran-Anfangskonzentration $A_0 = 0.5362 m$ korreliert, gilt

$$A_t = A_0 \frac{G_t D \cdot G_0 T}{G_t T \cdot G_0 D}$$

Die Auswertung erfolgte graphisch nach dem Gesetz der 2. Ordnung mit $x = A_0 - A_t$ und $C = 1$ -Konzentration:

$$k_2 t = \frac{2.303}{C_0 - A_0} \log \frac{C_0(A_0 - x)}{A_0(C_0 - x)}$$

Die Meßpunkte liegen bis 93% Umsatz auf einer Geraden.

In Toluol bei 40°: Benzol als Standard. Bei 37° mit 2.5 at H₂ (Säule wie oben; Ret.-Zeiten: Benzol 7.75 Min., Dihydropyran 16.2 Min., Toluol 19.83 Min.); Messung bis 87% Umsatz.

Tab. 8. Bestimmung einiger Dipolmomente in Benzol bei 25°

	Verbindung	DK-Messung		Dichte-Messung	
		10 ⁴ γ ₂	ε ₁₂	10 ⁴ γ ₂	d ₁₂
<i>Addukt 7</i>	Messung a:	7.26	2.2821	10.26	0.87332
		14.01	2913	16.80	369
	<i>P</i> _{2∞} = 273.1	27.55	3094	24.21	417
		34.21	3181		
	<i>R</i> _D = 88.1	41.38	3275		
		Δε/γ ₂ = 13.3		Δ <i>d</i> /γ ₂ = 0.600	
	Messung b:	6.67	2.2811		
		13.64	2903		
	<i>P</i> _{2∞} = 277.5	20.29	2996		
		28.18	3090		
	<i>R</i> _D = 88.1	35.11	3186		
		Δε/γ ₂ = 13.0			
<i>Dihydropyran</i>	Messung a:	18.07	2.2766	23.69	0.87281
		35.35	2806	45.80	289
	<i>P</i> _{2∞} = 60.7	56.83	2855	84.27	301
	<i>R</i> _D = 24.40	113.1	2989	162.88	363
		147.6	3071		
		188.5	3169		
		254.7	3315		
		Δε/γ ₂ = 2.31		Δ <i>d</i> /γ ₂ = 0.064	
	Messung b:	27.92	2.2784		
		69.32	2881		
	<i>P</i> _{2∞} = 60.8	114.4	2987		
		170.1	3122		
<i>R</i> _D = 24.40	200.7	3192			
	261.0	3337			
	Δε/γ ₂ = 2.32				
<i>Addukt 8</i>	Messung a:	2.326	2.2757	7.787	0.87316
		9.154	2854	16.74	397
	<i>P</i> _{2∞} = 279.5	18.47	2992	28.87	489
	<i>R</i> _D = 81.4	28.54	3133		
		37.43	3260		
		Δε/γ ₂ = 14.3		Δ <i>d</i> /γ ₂ = 0.786	
	Messung b:	8.324	2.2839		
		17.74	2975		
	<i>P</i> _{2∞} = 281.0	34.45	3213		
	<i>R</i> _D = 81.4	40.80	3307		
		Δε/γ ₂ = 14.2			

In *Dimethylformamid* bei 40°: Toluol als Standard. Um eine Weiterreaktion von Dihydropyran mit **1** im Einspritzblock des Gaschromatographen zu unterbinden, mischte man die entnommene Lösungsprobe zuerst mit einigen cmm Methanol und gaschromatographierte anschließend unter den Bedingungen des Benzonitril-Versuchs; der Methanol-Peak (1.5 Min.) störte die Analyse nicht. Umsatz bis 77%.

Dipolmoment-Messungen

Die dielektrische Messung mit dem Dipolmeter DM 101 (WTW, Weilheim), die Ermittlung der Molpolarisation und des Dipolmoments sowie die Dichtemessung folgten früherer Beschreibung³³⁾. Tab. 8 enthält die Resultate.

³³⁾ R. Huisgen, H. Seidl und S. Brüning, Chem. Ber. **102**, 1102 (1969).