

Hans-Dieter Scharf, Werner Küsters und Jörg Fleischhauer

Der Einfluß des Chlors an der Doppelbindung ungesättigter Fünfringcarbonate und -anhydride auf deren dienophile Aktivität

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 11. Mai 1971)

Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger der Diels-Alder-Reaktionen von Dichlormaleinsäureanhydrid (DCMA) (2), Vinylencarbonat (VC) (4) und Dichlorvinylencarbonat (DCVC) (3) mit 9.10-Dimethyl-anthracen (1) werden ermittelt und führen zur folgenden Reihenfolge für die dienophile Aktivität:



Es wird versucht, diese Reihenfolge qualitativ mit Parametern aus der einfachen und erweiterten LCAO-MO-Näherung zu korrelieren. Für die Aktivierungsentropie der Reaktion mit VC wird ein im Vergleich zu anderen Reaktionen dieses Typs bemerkenswert positiver Wert gefunden.

Influence of Chlorine at the Double Bond of Unsaturated Five-membered Ring Carbonates and Anhydrides on their Dienophilic Activity

The activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger for the Diels-Alder-reactions between dichloromaleic anhydride (DCMA) (2), vinylene carbonate (VC) (4) and dichlorovinylene carbonate (DCVC) (3) as dienophiles and 9.10-dimethylanthracene (1) as diene have been established. The following sequence of dienophilic activity was found:



The attempt was made to correlate these results qualitatively to parameters available by simple and extended LCAO-MO approximations. The activation entropy for the pair VC/1 was found to be remarkable positive compared to data usually found for this type of reaction.

1. Kinetische Messungen

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Cycloadditionen von Dichlormaleinsäureanhydrid (DCMA) und Dichlorvinylencarbonat (DCVC)^{1,2)} war ein Vergleich der Substituenteneinflüsse auf die dienophile Aktivität dieser beiden Substanzklassen von Interesse.

Während die Dienreaktionen von 9.10-Dimethyl-anthracen mit Maleinsäureanhydrid (MA) und dessen monochlor-substituiertem Derivat schon früher kinetisch untersucht wurden^{3,4)},

¹⁾ H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. 99, 1299 (1966); H.-D. Scharf, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4231.

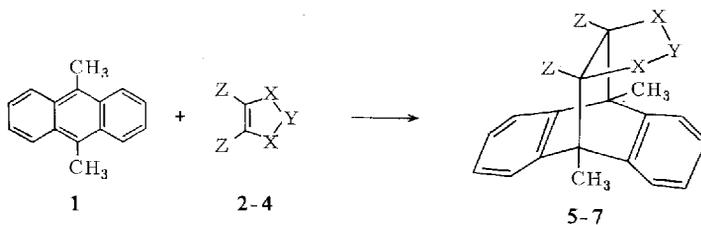
²⁾ H.-D. Scharf und W. Küsters, Chem. Ber., im Druck.

³⁾ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

⁴⁾ L. J. Andrews und R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 77, 6284 (1955).

liegen für das Dichlormaleinsäureanhydrid noch keine kinetischen Daten vor. Für die Reaktivität der Verbindungen in der Vinylencarbonat-Reihe gibt es bisher nur präparative Anhaltspunkte^{5a-c)}.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über kinetische Untersuchungen der Dienreaktionen von DCMA (**2**), DCVC (**3**) und Vinylencarbonat (VC) (**4**) mit 9.10-Dimethyl-anthracen (**1**) in Dioxan als Lösungsmittel⁶⁾:



	Z	X	Y
2,5	Cl	CO	O
3,6	Cl	O	CO
4,7	H	O	CO

Neben dem schon von *Sauer* geführten UV-spektroskopischen Beweis für die 9.10-Verknüpfung der Dienaddukte mit **1**³⁾ folgen die Strukturen **5–7** auch eindeutig aus den NMR-Spektren dieser Verbindungen; die Lage der Resonanzsignale der Ringprotonen ist mit der im 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracen (δ 7.27) vergleichbar.

Der Verlauf der Dienreaktionen wurde UV-spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der 401-nm-Bande von **1** verfolgt. Die entsprechenden Dienaddukte zeigen in diesem Bereich keine Absorption. Die Ergebnisse der Messungen gehen aus den Tabellen 1 und 5 bzw. der Abbild. hervor.

Tab. 1. Kinetische Daten für die Reaktionen von **1** mit DCMA, DCVC und VC im Vergleich zu den von *Sauer* und Mitarbb.³⁾ gemessenen Werten für das Paar MA/**1** und den Wellenzahlen für die C=C-Valenzschwingung der Dienophile

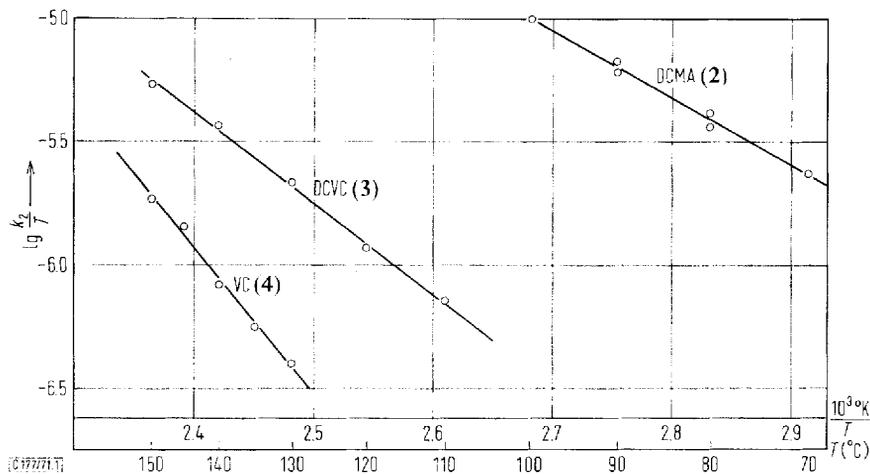
Dienophil	C=C-Valenzschwingung (cm ⁻¹)	$k_2^{130^\circ} \cdot 10^4$ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	E_A (kcal mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	$\left[\frac{k_2}{k_{VC}} \right]^{130^\circ}$
MA	1590 (R)	14100	10.9	10.2	-33	8800
DCMA	1617 (R) 1615 (IR)	145	13.1 ± 0.4	12.4 ± 0.4	-37	90
DCVC	1682 (R) 1678 (IR)	8.7 ± 0.1	17.2 ± 0.3	16.5 ± 0.3	-32	5.4
VC	1622 (R)	1.6	27.5 ± 1.3	26.7 ± 1.3	-10	1

R = Raman-Spektrum⁷⁾.

5) 5a) *M. S. Newmann* und *R. W. Addor*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1263 (1953); 5b) *W. Pinske*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1969; 5c) *H.-D. Scharf*, *W. Droste* und *R. Liebig*, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 215 (1968).

6) *H.-D. Scharf*, *W. Küsters* und *J. Fleischhauer*, *Angew. Chem.* **83**, 335 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 356 (1971).

7) Herrn Dr. *W. Krasser*, Kernforschungsanlage Jülich, danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren.



Abbild. $\lg \frac{k_2}{T}$ für die Reaktionen von DCMA, DCVC und VC mit **1** in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$

2. Diskussion der Meßergebnisse

Aus den kinetischen Daten in den Tabellen 1 und 5 geht hervor, daß die dienophile Aktivität der Verbindungen gegenüber **1** folgendermaßen abnimmt:



Während die Chlorsubstitution im Falle der Anhydride einen reaktivitätsmindernden Einfluß ausübt, ist der Effekt bei den Carbonaten umgekehrt. Für die Reaktionen mit DCMA und DCVC werden Aktivierungsentropien gefunden, die für Diensynthesen üblich sind. Bemerkenswert ist der relativ kleine negative Wert für die Reaktion mit VC. Ein polarer Mechanismus im Falle des VC ist nicht wahrscheinlich, da die Geschwindigkeitskonstante in Benzonitril annähernd gleich groß ist wie die in Dioxan. Das Reaktionspaar VC/**1** beansprucht offenbar einen weniger geordneten Übergangszustand.

Wir haben nun versucht, diese experimentell ermittelte Reaktivitätsfolge der Dienophile qualitativ mit Größen zu korrelieren, die wir mit Hilfe der einfachen und erweiterten Hückel-Theorie sowohl für die getrennten Reaktionspartner als auch für das gesamte Reaktionssystem bei Annäherung der Partner berechnet haben.

2.1. Korrelation zu Molekülparametern der Partner

Die allgemein vertretene Ansicht, daß die Diels-Alder-Reaktion um so schneller verläuft, je stärker die Dienophil-Doppelbindung an Elektronen verarmt, legte den Gedanken nahe, die experimentellen Ergebnisse mit den Kraftkonstanten der C=C-Valenzschwingung der Dienophile zu korrelieren. Diese Größen sind aber aus den IR-Spektren der Verbindungen nicht ohne weiteres zugänglich, da sie stark von den reduzierten Massen der beteiligten Atome abhängen.

Immerhin lassen sich auf Grund der Frequenzen der C=C-Streckschwingungen in 1. Näherung die chlorfreien und die chlorhaltigen Verbindungen untereinander vergleichen. Danach sollte MA reaktiver als VC und DCMA reaktiver als DCVC sein. Dieses Ergebnis wird experimentell bestätigt.

Wir haben deshalb die mit Hilfe der Hückel-Rechnungen zugänglichen π -Bindungsordnungen $P_{C=C}^{\pi}$ bzw. die aus EHT-Rechnungen folgende Gesamtelektronenpopulation $P_{C=C}$ der C=C-Doppelbindung der Dienophile berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. π -Bindungsordnung $P_{C=C}^{\pi}$ und Gesamtelektronenpopulation $P_{C=C}$ der C=C-Doppelbindung der Dienophile

Dienophil	$P_{C=C}^{\pi}$	$P_{C=C}$
MA	0.8268	1.177
DCMA	0.8077	1.153
DCVC	0.9082	1.297
VC	0.9211	1.313

$P_{C=C}^{\pi}$ ergibt sich aus den Hückel-Koeffizienten nach

$$P_{C=C}^{\pi} = 2 \sum_{i=1}^{\text{besetzte MO's}} c_{1i} \cdot c_{2i}$$

Die Heteroparameter wurden nach *Streitwieser*⁸⁾ angenommen. $P_{C=C}$ wird aus den Koeffizienten der EHT-MO's sowie aus den Überlappungsintegralen $S_{k(1)l(2)}$ nach *Mulliken*⁹⁾ errechnet entsprechend

$$P_{C=C} = 4 \sum_{i=1}^{\text{besetzte MO's}} \sum_{k(1)}^4 \sum_{l(2)}^4 c_{k(1)i} \cdot c_{l(2)i} \cdot S_{k(1)l(2)} \quad \text{für } S_{k(1)l(2)} = \langle \varphi_{k(1)} | \varphi_{l(2)} \rangle$$

wobei sich die Indizes (1) und (2) auf die beiden Kohlenstoffatome an der Doppelbindung beziehen.

Auf Grund dieser Zahlen wäre also folgende Reaktivitätsfolge zu erwarten:



Diese Reihenfolge läßt sich aber experimentell nicht bestätigen.

Zieht man im Sinne einer früher von *Woodward* geäußerten Annahme¹⁰⁾ einen Elektronenübergang vom Dien auf das Dienophil als reaktionseinleitenden Schritt in Erwägung, so sollten sich die Ionisationspotentiale bzw. Elektronenaffinitäten der reagierenden Partner zu den experimentellen Befunden korrelieren lassen.

In Tab. 3 sind die aus Hückel- und EHT-Rechnungen erhaltenen Größen für die Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der Reaktionspartner zusammengefaßt.

⁸⁾ *A. Streitwieser*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, Inc., New York—London 1961.

⁹⁾ *R. S. Mulliken*, *J. chem. Physics* **23**, 1833 (1955).

¹⁰⁾ *R. B. Woodward*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 3058 (1942).

Tab. 3. Aus Hückel- und EHT-Rechnungen erhaltene Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der Reaktionspartner

Reakt.-Partner	Hückel-Rechnung		EHT-Rechnung	
	Ion.-Pot. (β -Einheiten)	El.-Aff. (β -Einheiten)	Ion.-Pot. (eV)	El.-Aff. (eV)
MA	1.0	0.0	-13.68	-10.97
DCMA	0.9202	-0.0256	-12.23	-10.64
DCVC	0.5534	-0.9858	-11.50	-8.92
VC	0.6336	-0.9847	-12.72	-8.92
1	0.2929	-0.5227	-11.50	-9.75

Ein Vergleich der Ionisationspotentiale stützt die Annahme, daß **1** in allen Fällen die Rolle eines Elektronendonators übernehmen kann. Weiterhin ist aus den Affinitäten ersichtlich, daß die Akzeptorfähigkeit von MA besser ist als die von DCMA und die beider sehr viel besser als die von DCVC und VC. Die sich auf Grund dieser Betrachtungen ergebende Reaktivitätsfolge der Dienophile lautet dann:



Diese läßt sich in grober Näherung tatsächlich mit der experimentell gefundenen Reihenfolge vergleichen.

2.2. Korrelation zu Parametern des Reaktionssystems

Die bisherigen Ergebnisse lassen zwar erkennen, daß Komponenteneigenschaften wie C=C-Bindungsordnung oder Elektronenaffinität eine Rolle spielen, machen aber auch deutlich, daß sich die experimentellen Befunde durch diese Größen allein nicht hinreichend simulieren lassen. Wir haben deshalb den Versuch unternommen, die Wechselwirkungen der Reaktionspartner zu berücksichtigen, wobei wir der Dienreaktion einen konzertierten Prozeß mit suprafacialer Annäherung der Reaktanden zugrunde legten¹¹⁾. Die Rechnungen wurden in Anlehnung an die Methode von Markov und Tyutyulkov^{12, 13)} auf der Basis der Hückel-Näherung durchgeführt, wobei nur Wechselwirkungen zwischen Zentren berücksichtigt wurden, die an der Bindungsknüpfung zum Addukt hin teilnehmen.

Diese Autoren nehmen auf Grund ihrer Berechnungen an, daß dem eigentlichen Übergangszustand der Reaktion ein π -Komplex der Partner vorgelagert ist, in dem partielle Ladungsübertragungen vom Dien zum Dienophil stattfinden¹⁴⁾. Je stabiler dieser Komplex ist, d. h. je größer der Gewinn an π -Elektronenenergie ΔE^π ist, umso kleiner ist die Aktivierungsenthalpie der Reaktion.

¹¹⁾ R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

¹²⁾ N. Tyutyulkov und P. Markov, Mh. Chem. **96**, 2030 (1965).

¹³⁾ P. Markov und N. Tyutyulkov, Mh. Chem. **97**, 1229 (1966).

¹⁴⁾ Dieser Ladungsübergang ist begrifflich scharf zu trennen von einer CT-Komplexbildung, die wesentlich von den Unterschieden in den Ionisationspotentialen und Elektronenaffinitäten der Partner bedingt wird. In dem hier gemeinten Sinne vollzieht sich der Ladungsübergang auch bei 4 \rightarrow 2-Cycloadditionen zwischen gleichartigen Partnern, z. B. Cyclopentadien¹³⁾.

Die Ergebnisse unserer analog ausgeführten Rechnungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Dabei wurden die Wechselwirkungen (Resonanzintegrale) zwischen den reagierenden Zentren mit 0.15β für den größeren und 0.25β für den kleineren Abstand angenommen.

Tab. 4. Hückel-Energien E_0^π und $\Delta E^\pi(\beta)$ der getrennten bzw. wechselwirkenden Reaktionspartner sowie die Ladungsübergänge $Q(\beta)$ zwischen ihnen

Dienophil	E_0^π	$E^\pi(0.15)$	$\Delta E^\pi(0.15)$	$Q(0.15)$	$E^\pi(0.25)$	$\Delta E^\pi(0.25)$	$Q(0.25)$
MA	32.7488	32.7937	0.0449	0.0639	32.8693	0.1205	0.1456
DCMA	40.8663	40.9085	0.0442	0.0507	40.9804	0.1141	0.1192
DCVC	41.2058	41.2402	0.0344	-0.0042	41.3008	0.0949	-0.0109
VC	33.1077	33.1451	0.0374	-0.0024	33.2055	0.0978	-0.0062

Der π -Elektronenenergiegewinn ΔE^π des Systems bei der Annäherung der Partner ist wie folgt definiert:

$$\Delta E^\pi = E^\pi - E_0^\pi$$

Dabei ist E^π die π -Elektronenenergie bei der angenommenen Wechselwirkung, E_0^π die Summe der π -Elektronenenergien der getrennten Partner. Der Ladungsübergang Q (positiv für den Übergang vom Dien zum Dienophil, negativ für den umgekehrten Fall) ergibt sich aus:

$$Q(\beta) = \sum_{k=1}^{\text{alle Zentren des Dienophils}} q_k - n_\pi \quad \text{und} \quad q_k = 2 \sum_{i=1}^{\text{besetzte MO's des Systems}} c_{ki}^2 \quad \text{mit}$$

$n_\pi = \text{Anzahl der } \pi\text{-Elektronen des Dienophils.}$

Aus den Werten für $\Delta E^\pi(\beta)$ ergibt sich für die Reaktivität der Dienophile unter der Annahme eines konzertierten Prozesses die Reihenfolge:



Ein Vergleich mit der experimentell ermittelten Reaktivitätsfolge zeigt aber, daß VC mit DCVC in der Reihenfolge vertauscht ist.

Da die Berechnungen von *Tyutyulkov*¹²⁾ und *Markov* mit den experimentellen Befunden stets gut übereinstimmten, ziehen wir den Schluß, daß die den Rechnungen zugrunde liegende Voraussetzung einer suprafacialen konzertierten Annäherung der Reaktionspartner für die Diensynthese mit VC nicht zutrifft. Dafür spricht auch der ungewöhnlich hohe Wert für die Aktivierungsentropie dieser Reaktion.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, welcher Art diese Reaktion ist.

Dem *Amt für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* danken wir verbindlich für eine Sachbeihilfe.

Die UV-Messungen wurden mit dem Spektralphotometer Cary 14 durchgeführt, für dessen Beschaffung wir der *Stiftung Volkswagenwerk* herzlich danken.

W. Küsters dankt der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

(Unter Mitarbeit von K. Ditgens)

Die UV-Messungen wurden mit dem Spektralphotometer Cary 14 der Fa. Varian vorgenommen. Als Küvette diente eine Short Pathlength Ultra Violet Cell der Fa. RICC, London. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Kernresonanzgerät Varian T-60 gemessen, die δ -Werte sind auf TMS als internen Standard bezogen. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente der Leitz-Gitterspektrograph, Modell III G. Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5750 B durchgeführt. — Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Verwendete Chemikalien

Die Reinheit der verwendeten Chemikalien wurde in allen Fällen gaschromatographisch überprüft.

Dioxan wurde nach Einpressen von Natrium 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend 2 mal über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Sdp. 100° , n_D^{20} 1.4222.

Benzonitril wurde mehrere Tage über CaCl_2 getrocknet und anschließend 2 mal über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Sdp. 191° .

9.10-Dimethyl-anthracen (1) wurde nach Michailow¹⁵⁾ durch Umsetzung von *9.10-Dilithio-9.10-dihydro-anthracen* mit *Methylbromid* und anschließender Dehydrierung des *9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracens* mit *Schwefel* hergestellt. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, nach der Dehydrierung den überschüssigen Schwefel an Aktivkohle zu absorbieren und nicht mit Cu aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen; bei Verwendung von Cu geht das CuS sehr leicht kolloid in Lösung und kann nur mit Mühe abgetrennt werden. Schmp. $181-183^\circ$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ 401 nm (ϵ 9920), $\lambda_{\text{max}}^{\text{Benzonitril}}$ 404 nm (ϵ 8400).

Dichlormaleinsäureanhydrid (DCMA) (2): Das von der Fa. EGA-Chemie KG, Steinheim, gelieferte DCMA wurde mehrmals i. Wasserstrahlvak. sublimiert und anschließend aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 118° .

Dichlorvinylencarbonat (DCVC) (3) wurde nach einer in unserem Arbeitskreis entwickelten Vorschrift^{5c,16)} aus *Tetrachloräthylencarbonat* durch Abspaltung von Chlor hergestellt. Sdp.₁₀ $39-40^\circ$.

Diels-Alder-Addukte 5, 6 und 7: Zur Darstellung der Dienaddukte wurden jeweils Lösungen von *9.10-Dimethyl-anthracen* (1) (0.01 Mol) und äquimolaren Mengen des betreffenden *Diens* (1.76 g DCMA (2) bzw. 1.55 g DCVC (3) bzw. 0.86 g VC (4)) in 20 ccm absol. Xylol 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

Tab. 5. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der Dienaddukte

Addukt	Schmp.	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	Cl	
5	246–250°	93	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (373.2)	Ber.	64.34	3.78	19.02
				Gef.	64.31	3.96	18.95
6	219–221°	81	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (361.2)	Ber.	63.16	3.91	19.64
				Gef.	62.87	3.89	19.74
7	268–270°	77	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (292.3)	Ber.	78.03	5.52	—
				Gef.	78.01	5.52	—

¹⁵⁾ B. M. Michailow in Synthesen organischer Verbindungen, Bd. 1, S. 72, VEB Verlag Technik, Berlin 1959.

¹⁶⁾ H.-D. Scharf, W. Pinske, M. H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber., in Vorbereitung.

Die im Falle von DCMA beim Zusammengeben der Reaktionspartner auftretende blutrote Farbe verschwindet bei längerem Erhitzen. Nach Abkühlen der Lösungen kristallisieren die Dienaddukte aus. Sie werden 3mal aus Dioxan umkristallisiert. Die physikalischen Daten sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

IR von **5** (KBr): 3050 (=CH), 2980 (-CH), 1865, 1855, 1790 (C=O), weitere intensive Banden bei 1215, 974, 612/cm.

IR von **6** (KBr): 3050 (=CH), 2970 (-CH), 1875, 1830 (C=O), weitere intensive Banden bei 1060, 1040, 890, 750, 715, 647/cm.

IR von **7** (KBr): 3050 (-CH), 2960, 2940 (-CH), 1830, 1785 (C=O), weitere intensive Banden bei 1165, 1020, 763, 759, 636, 528/cm.

$^1\text{H-NMR}$ von **5** (CDCl_3): δ 2.33 (6H) (S), 7.38 (8H) (M).

$^1\text{H-NMR}$ von **6** (CDCl_3): δ 2.22 (6H) (S), 7.36 (8H) (M).

$^1\text{H-NMR}$ von **7** (CDCl_3): δ 2.04 (6H) (S), 7.32 (8H) (M), 4.52 (2H) (S).

Ausführung der kinetischen Messungen

Zur Bestimmung eines k_2 - T -Wertepaares wurde eine Lösung zubereitet, die äquimolare Mengen beider Reaktionspartner enthielt. Die Lösung wurde auf Ampullen (Inhalt 10 ccm; je eine Ampulle pro Meßpunkt, s. Tab. 6) mit Teflonverschluß verteilt, die in einer Merry-go-round-Apparatur thermostatisiert wurden. Dabei wurden die Reaktionslösungen mit Hilfe von Magnetrührern durchmischt. In bestimmten Zeitabständen wurde eine Ampulle aus dem Thermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0.2^\circ$) entfernt, sofort auf Raumtemp. abgekühlt, die Lösung gegebenenfalls verdünnt und deren Extinktion bei 401 nm bestimmt. Alle Reaktionen sind so langsam, daß der Fehler, der durch die zeitliche Differenz zwischen dem Herausnehmen der Ampulle aus dem Thermostaten und der Extinktionsmessung der Probe entsteht, nicht ins Gewicht fällt und innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Um im Falle des VC zu entscheiden, ob die Geschwindigkeitskonstante von der Polarität des Lösungsmittels abhängt, wurden die Messungen auch in Benzonitril durchgeführt. Benzonitril zeigt im Bereich von 401 nm noch keine Absorption, weist aber im Gegensatz zu Acetonitril ausreichendes Lösungsvermögen für **1** auf. Die experimentellen Daten für die Durchführung der kinetischen Messungen sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Den Rechnungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 wurden das Lambert-Beersche Gesetz in Verbindung mit dem Zeitgesetz 2. Ordnung für gleiche Konzentrationen der Reaktionspartner zugrunde gelegt.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zur Bestimmung der Aktivierungsgrößen E_A , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger geschah auf der Basis der Arrhenius-Gleichung und der Eyringschen Beziehung^{3,17}.

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter wurden mit Hilfe linearer Ausgleichsrechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt, wobei die erhaltenen k_2 -Werte mit den reziproken Quadraten ihrer Fehler gewichtet wurden¹⁸. Hier-nach ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstanten k_2 statistische Fehler von ca. 2%, für die Aktivierungsgrößen bis zu 5%.

¹⁷⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, 2. Aufl., S. 91, Vclrag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

¹⁸⁾ Herrn Dipl.-Phys. H. Leismann, Techn. Hochschule Aachen, danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms hierzu.

Tab. 6. Experimentelle Daten und Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktionen von DCMA, VC und DCVC mit 9.10-Dimethyl-anthracen (I) in Dioxan (*Benzonitril) als Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur T

Dienophil	T (°C)	Anfangskonz. (10^{-4} mol l^{-1})	Anzahl der Meßpunkte	Umsatz (%)	k_2 (10^{-4} / mol $^{-1}$ sec $^{-1}$)
DCMA	70	36	23	48	8.1 ± 0.1
DCMA	80	36	15	57	14.6 ± 0.2
DCMA	80	36	14	34	12.9 ± 0.3
DCMA	90	18	16	38	21.9 ± 0.7
DCMA	90	18	15	37	24.3 ± 0.5
DCMA	100	9	12	27	37.5 ± 0.8
DCVC	110	50	13	33	1.61 ± 0.04
DCVC	120	50	15	38	1.7 ± 0.1
DCVC	130	25	15	36	2.27 ± 0.05
DCVC	140	18	14	39	3.44 ± 0.08
DCVC	150	50	4	40	5.93 ± 0.09
VC	130	54	13	27	7.81 ± 0.21
VC	135	50	14	27	2.73 ± 0.03
VC	140	50	14	32	4.60 ± 0.06
VC	145	36	15	35	8.68 ± 0.11
VC	150	25	16	33	15.1 ± 0.2
VC*	130	50	13	21	22.6 ± 0.5

[177/71]