

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 82<sup>1)</sup>**Kinetik und Mechanismus der Cycloadditionen des C-(2,2'-Biphenylen)-N<sup>α</sup>-(4-chlorphenyl)-N<sup>β</sup>-cyan-azomethinims***Albrecht Eckell*<sup>2)</sup>, *M. V. George*<sup>3)</sup>, *Rolf Huisgen*\* und *Andrew S. Kende*<sup>4)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Mai 1976

Die Geschwindigkeit der Cycloadditionen der Titelverbindung an 22 Dipolarophile wurde in Chlorbenzol photometrisch gemessen; die  $k_2$ -Werte überstreichen mehr als 4 Zehnerpotenzen. Konjugation sowie elektronen-anziehende oder -liefernde Substitution im ethylenischen Dipolarophil erhöhen die Aktivität. Das Azomethin-imin **1** gehört zu den 1,3-Dipolen, bei denen beide HOMO-LUMO-Wechselwirkungen in gleicher Größenordnung die Energie des Übergangszustandes der Cycloaddition beeinflussen. Die Aktivitätsskala der Dipolarophile wird mit denen, die gegenüber *N*-Methyl-*C*-phenylnitron, Diphenylnitrilimin und Benzonitriloxid gemessen wurden, verglichen. 1,3-Dipole vom Allyl-Typ reagieren im Gegensatz zu denen des Propargyl-Allenyl-Typs rascher mit Acetylen-carbonestern als mit Ethylen-carbonestern. – Aktivierungsentropien von  $-29$  bis  $-35$  Clausius wurden gemessen. – Mit steigender Solvenspolarität fällt der  $k_2$ -Wert der Cycloaddition von **1** an Acetylen-dicarbonester um den Faktor 6; die Dipolmomente von Reaktanten und Addukt lassen eine Verminderung der Ladungstrennung im Aktivierungsvorgang der konzertierten Cycloaddition erwarten.

**1,3-Dipolar Cycloadditions, 82<sup>1)</sup>****Kinetics and Mechanism of the Cycloadditions of C-(2,2'-Biphenylene)-N<sup>α</sup>-(4-chlorophenyl)-N<sup>β</sup>-cyano-azomethine Imine**

The cycloaddition rates of the title compound to 22 dipolarophiles in chlorobenzene was measured photometrically; the  $k_2$  values range over more than 4 powers of ten. Conjugation as well as electron-attracting and -releasing substitution in the ethylenic dipolarophile increase the activity. The azomethine imine **1** belongs to those 1,3-dipoles for which both HOMO-LUMO interactions with the dipolarophile influence the energy of the transition state to a comparable extent. The activity scale of dipolarophiles is compared with those which were measured versus *N*-methyl-*C*-phenylnitron, diphenylnitrilimine and benzonitrile oxide. 1,3-Dipoles of the allyl type, in contrast to the ones of the propargyl-allenyl type, react especially fast with acetylenic carboxylic esters. – The activation entropies of the cycloadditions of **1** amount to  $-29$  to  $-35$  e. u. –

<sup>1)</sup> 81. Mitteil.: *A. Eckell* und *R. Huisgen*, Chem. Ber. 110, 571 (1977), vorstehend.

<sup>2)</sup> Dissertation *A. Eckell*, Univ. München 1962, und Versuche 1963/64.

<sup>3)</sup> Versuche Univ. München 1962; gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kanpur.

<sup>4)</sup> Versuche Univ. München 1961/62; gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of Rochester (USA).

With increasing solvent polarity the  $k_2$  values of the reaction of **1** with dimethyl acetylenedicarboxylate is reduced 6fold. The dipole moments of reactants and adduct suggest a decrease of charge separation in the activation process of the concerted cycloaddition.

Die gegenüber verschiedenen 1,3-Dipolen gemessenen Aktivitätsskalen dipolarophiler Systeme zeigen Verbindendes und Trennendes. Während in der Aktivitätssteigerung durch Konjugation eine Gemeinsamkeit liegt, sprechen die 1,3-Dipole auf Änderungen der Elektronendichte dipolarophiler Mehrfachbindungen in unterschiedlicher Weise an<sup>5,6</sup>). Diazoalkane und Nitril-ylide treten bevorzugt mit elektronenarmen Dipolarophilen zusammen; Distickstoffoxid und Ozon entfalten gegenüber elektronen-reichen Mehrfachbindungen hohe Aktivität. Für Diphenylnitrilimin<sup>7</sup>), Benzonitriloxid<sup>8</sup>) und Phenylazid<sup>9</sup>) beobachtete man eine Beschleunigung der Cycloaddition sowohl bei Einführung elektronen-anziehender als auch elektronen-liefernder Substituenten in ethylenische oder acetylenische Kohlenwasserstoffe. Die U-Funktionen, die sich bei Auftragung von  $\log k_2$  der Cycloaddition gegen die Elektronendichte der dipolarophilen Mehrfachbindung ergaben, sind 1,3-dipol-spezifisch und hängen sogar vom Substitutionsmuster des 1,3-Dipols ab.

Diese früher recht rätselhafte Vielfalt von spezifischen „Reaktionsprofilen“ der 1,3-Dipole erfuhr im Rahmen des MO-Modells eine ebenso einfache wie überzeugende Deutung in der unterschiedlichen energetischen Separierung der wechselwirkenden HOMO-LUMO-Paare von 1,3-Dipol und Dipolarophil<sup>10</sup>).

Bei den präparativen Untersuchungen mit Nitronen (Azomethin-oxiden) und Sydnonen – diese reagieren als aromatische Azomethin-imine – trat gleichfalls erhöhte Reaktivität gegenüber elektronen-reichen und elektronen-armen Doppelbindungen zutage. Jedoch waren die Umsetzungen mit Enolethern und Enaminen von Nebenreaktionen begleitet. Dies verbot die Einbeziehung elektronen-reicher Doppelbindungen in die kinetischen Messungen mit *N*-Methyl-*C*-phenylnitron<sup>11</sup>) und mit *C*-Methyl-*N*-phenylsydnon<sup>12</sup>); es wurde also nur ein Zweig des U-förmigen Reaktionsprofils ermittelt. Kinetischen Messungen mit einem Vertreter der *C,C,N*<sup>α</sup>-Triaryl-*N*<sup>β</sup>-cyan-azomethinimine<sup>13</sup>), einer Klasse stabiler nicht-aromatischer Azomethin-imine, kam daher erhöhte Bedeutung zu.

## A. Kinetische Methode und Reaktionsordnung

Die für die orangerote Farbe des *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*<sup>α</sup>-(4-chlorphenyl)-*N*<sup>β</sup>-cyan-azomethinimins (**1**) verantwortliche starke Absorptionsbande bei 433 nm verschwindet im Zuge der 1,3-Dipolaren Cycloadditionen. Dies ermöglichte eine photometrische

<sup>5</sup>) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742, 752 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 633, 643 (1963).

<sup>6</sup>) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).

<sup>7</sup>) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.* **100**, 2192 (1967).

<sup>8</sup>) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **106**, 3312 (1973).

<sup>9</sup>) R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967).

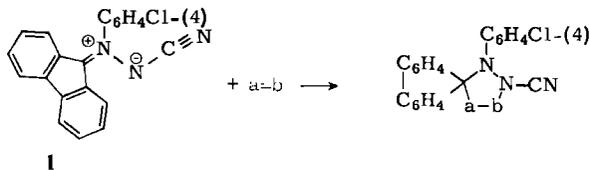
<sup>10</sup>) R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717; *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).

<sup>11</sup>) R. Huisgen, H. Seidl und I. Brüning, *Chem. Ber.* **102**, 1102 (1969).

<sup>12</sup>) R. Huisgen und H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **101**, 1059 (1968).

<sup>13</sup>) R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, *Chem. Ber.* **110**, 500 (1977).

Verfolgung mit molaren 1-Konzentrationen in der Größenordnung von  $10^{-4}$ . Die Verwendung eines großen Dipolarophil-Überschusses (40- bis 5000fach) verlieh der Umsetzung die pseudoerste Reaktionsordnung und bot der experimentellen Ausführung alle Vorteile der Handhabung von Reaktionen erster Ordnung. Die Messungen mit den meisten überdurchschnittlich aktiven Dipolarophilen waren von völliger Entfärbung begleitet und konnten bis zu 80proz. Umsatz verfolgt werden. Die ausgedehnten Meßzeiten mit weniger aktiven Dipolarophilen führten zu zeitlich zunehmenden Gelbfärbungen, die auf licht-absorbierende Nebenprodukte zurückgehen. Hier beschränkte sich die Auswertung auf geringere, oft nur eine Halbreaktionszeit umfassende Umsätze. Die bei der Reaktion von 1 mit Enaminen auftretende Dunkelfärbung verbot leider eine photometrische Messung.



Die Extinktionsmessungen erbrachten lineare Beziehungen von  $\log E_0/E_t$  zur Reaktionszeit. Dividierte man die  $k_{1\psi}$ -Werte, zu denen man bei Variation der Dipolarophil-Konzentration gelangte, durch deren Anfangskonzentrationen, so wiesen die  $k_2$  zuweilen einen Gang auf. In den beiden Beispielen der Tab. 1 nahm  $k_2$  um 8% bzw. 11% ab bei 15facher bzw. 5facher Steigerung der Dipolarophil-Konzentration; die Ursache des Phänomens ist unbekannt. Bei gleichbleibender Dipolarophil-Konzentration waren die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb von  $\pm 2\%$  reproduzierbar.

Tab. 1. Photometrische Geschwindigkeitsmessungen der Cycloadditionen des Azomethin-imins I in Brombenzol

Dipolarophil (Temp.)	mol/Liter	$10^4 k_{1\psi}$ ( $s^{-1}$ )	$10^4 k_2$ (Liter/mol · s)
Styrol (80°C)	0.142	0.229	1.61
	0.280	0.433	1.55
	0.540	0.828	1.53
	0.871	1.31	1.50
	0.872	1.35	1.55
	1.292	1.97	1.52
	1.328	2.09	1.57
	1.731	2.71	1.56
2.196	3.26	1.49	
Acetylendicarbonsäure- dimethylester (25°C)	0.205	8.37	40.8
	0.495	19.9	40.2
	0.721	26.5	36.8
	0.727	26.5	36.5
	0.933	33.7	36.1

## B. Einfluß der Lösungsmittelpolarität

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Solvenspolarität gibt Auskunft über das Ausmaß der Erhöhung oder Verminderung der Ladungstrennung im Aktivierungsvorgang. Die Daten der Tab. 2 zeigen für acht Solventien eine negative Beziehung an; in *N,N*-Dimethylformamid ist die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 6 kleiner als in Benzol. Allerdings fügen sich die  $\log k_2$ -Werte keiner linearen Beziehung zum empirischen Solvensparameter  $E_T^{14)}$ , zur Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  oder zu deren Funktion  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)^{15)}$ .

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Cycloaddition des Azomethin-imins 1 (0,25–0,33 mmol/Liter) an Acetylcendicarbonsäure-dimethylester (ADME) bei 25°C

Solvens	$10^3 k_2$ (Liter/mol · s)	[ADME] in mmol/Liter	$E_T$	$\epsilon$
Benzol	9,64, 9,57	61,6	34,5	2,3
Ethanol	5,03	66,7	51,9	24,3
Brombenzol	4,08	205	37,5	5,4
Dioxan	3,90	72,4	36,0	2,2
Essigester	3,67, 3,65	63,1	38,1	6,0
Acetonitril	3,36	54,8	46,0	37,5
Ethylenglycolmono- methylether	2,54	67,5	52,3	15,9
<i>N,N</i> -Dimethyl- formamid	1,62	66,6	43,8	36,7

Ein einfaches elektrostatisches Modell, welches das Lösungsmittel als kontinuierliches Medium der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  betrachtet, ergibt folgende Gleichung für die Solvensabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zweier Dipolmoleküle A + B, wobei  $k_0$  für die Umsetzung im Vakuum gilt:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right) + \frac{\Phi_A + \Phi_B - \Phi_{\ddagger}}{k_B T}$$

Diese Gleichung<sup>15)</sup> hat sich als weitgehend unzulänglich erwiesen<sup>14, 16, 17)</sup>, da spezifische Solvatationskräfte nicht berücksichtigt werden. Wir machten mehrfach von einer relativ harmlosen Verwendung Gebrauch<sup>11, 18)</sup>, die darin besteht, das Dipolmoment  $\mu^{\ddagger}$  des Übergangszustandes für den Fall *fehlender* Solvensabhängigkeit zu errechnen:

<sup>14)</sup> K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963); C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, S. 162, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

<sup>15)</sup> J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **2**, 351 (1934); K. J. Laidler und H. Eyring, Ann. N. Y. Acad. Sci. **39**, 303 (1940); S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes, S. 419, McGraw-Hill, New York 1944.

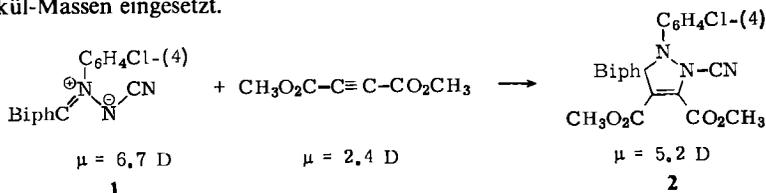
<sup>16)</sup> E. S. Amis und J. F. Hinton, Solvent Effects on Chemical Phenomena, Vol. I, S. 264, Academic Press, New York und London 1973.

<sup>17)</sup> Ausnahme: G. Steiner und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5056 (1973).

<sup>18)</sup> R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).

$$\mu^* = \sqrt{r^{*3} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right)}$$

Anstelle der dem Molvolumen proportionalen Größe  $r^3$  wurden vereinfachend die Molekül-Massen eingesetzt.



Wir haben die Dipolmomente der Reaktanten und des Addukts in Dioxan bei 25°C gemessen. Die Schwerlöslichkeit von **1** veranlaßte uns, an seiner Stelle das Dipolmoment der betreffenden *N*<sup>2</sup>-(4-Bromphenyl)-Verbindung ( $\mu = 6,69$  D)<sup>13)</sup> näherungsweise zu benutzen. Die Berechtigung dazu resultiert aus der annähernden zahlenmäßigen Übereinstimmung der Dipolmomente von Brombenzol und Chlorbenzol (1,53 und 1,54 D in Benzol bei 30°C), die auch in 4-Brom- und 4-Chlor-*N,N*-dimethylanilin (3,40 und 3,32 D in Benzol bei 25°C) erhalten bleibt<sup>19)</sup>.

Das bisher nicht beschriebene elektrische Moment des Acetylendicarbonsäureesters, der vermutlich in einem Konformeren-Gleichgewicht vorliegt, ist mit 2,44 D überraschend groß; nur eine einzige Konformation besitzt ein Symmetriezentrum und läßt ein Nullmoment erwarten. Während das Molekül der Acetylendicarbonsäure im kristallinen Dihydrat plan ist und *C*<sub>2*v*</sub>-Symmetrie aufweist<sup>20)</sup>, liegt die wasserfreie Säure laut Röntgenstrukturanalyse<sup>21)</sup> im Kristall gewinkelt vor; die Carboxylebenen schließen einen interplanaren Winkel von 57,8° ein.

Als Lösung obiger Quadratwurzel ergibt sich  $\mu^* = 9,1$  D für den Übergangszustand einer Reaktion, die gar nicht von der Solvenspolarität abhängig ist. Das Cycloaddukt **2** zeigte mit 5,2 D nur wenig mehr als die Hälfte dieses elektrischen Moments. Dem Übergangszustand der konzertierten Cycloaddition sollte mit großer Wahrscheinlichkeit ein geringeres Dipolmoment als 9,0 D zukommen; der Aktivierungsvorgang wäre also mit einer Verminderung der Ladungstrennung verbunden. Deren Folge begegnet uns in Tab. 2 in einem Absinken des *k*<sub>2</sub>-Wertes um den Faktor 6 mit steigender Lösungsmittelpolarität. Da der Übergangszustand *früh auf der Reaktionskoordinate* liegt, also noch dem Orientierungskomplex der Reaktanten nahesteht, ist der negative Einfluß der Solvenspolarität nicht stärker ausgeprägt.

Für das System *N*-Methyl-*C*-phenylnitron + Ethyl-acrylat beobachtete man beim Übergang von Benzol zu Dimethylformamid ein Absinken von *k*<sub>2</sub> nur um den Faktor 2,6; mit 3,6 D ist das Dipolmoment des *N*-Methyl-*C*-phenylnitrons kleiner. Die 1,3-Dipolare Cycloaddition des *C*-Methyl-*N*-phenylsydnons an Phenylpropionsäureester<sup>12)</sup> sowie diejenigen des Phenylazids und 4-Nitrophenylazids an eine winkelgespannte Doppelbindung<sup>18)</sup> zeigten eine noch geringere negative Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität, während die Reaktion des Diphenyldiazomethans mit Fumarsäure-dimethylester<sup>22)</sup> und die des Phenylazids mit 1-Pyrrolidino-

<sup>19)</sup> A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W. F. Freeman and Co., San Francisco und London 1963.

<sup>20)</sup> J. D. Dunitz und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1947, 148.

<sup>21)</sup> V. Benghiat, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1972, 1769.

<sup>22)</sup> R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew. Chem. 73, 170 (1961).

1-cyclopenten<sup>9)</sup> eine bescheidene positive Beziehung aufwiesen. Die stets kleinen Effekte können in ihrer Gesamtheit als Kriterium für den frühen Übergangszustand der 1,3-Dipolaren Cycloaddition gelten.

### C. Strukturelle Variation des Dipolarophils

Die meisten Messungen der Tab. 3 wurden in Chlorbenzol als Doppelmessungen bei 80°C ausgeführt; aus kinetischen Versuchen bei niedrigerer Temperatur extrapolierte  $k_2(80^\circ\text{C})$ -Werte wurden in Tab. 3 gekennzeichnet.

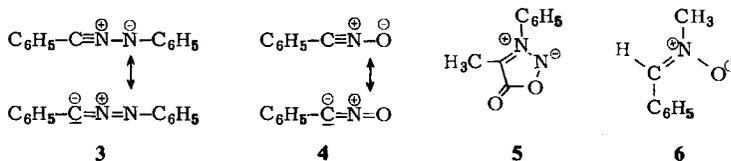
Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen des *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*<sup>2</sup>-(4-chlorphenyl)-*N*<sup>p</sup>-cyan-azomethinimins an Dipolarophile in Chlorbenzol bei 80°C sowie Aktivierungsparameter nach Eyring

Nr.	Dipolarophil	$10^5 k_2$ (Liter/mol · s)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)
a) <i>Monosubstituierte Ethylene</i>				
1	Acrylsäure-ethylester	474 <sup>a)</sup>	12.5	-34
2	Butylvinylether	99.7		
3	4-Nitrostyrol	55.5	15.9	-29
4	4-Methoxystyrol	43.7	16.1	-29
5	Styrol	24.0	15.6	-31
6	10-Undecensäure-ethylester	10.1		
7	1-Hexen	8.6		
b) <i>Ethylenische Carbonester und Ketone</i>				
8	<i>trans</i> -Dibenzoylthylen	635		
1	Acrylsäure-ethylester	474	12.5	-34
9	<i>cis</i> -Dibenzoylthylen	112		
10	Fumarsäure-dimethylester	99.5 <sup>a)</sup>	14.5	-31
11	Crotonsäure-ethylester	91.5	13.5	-35
12	Itaconsäure-dimethylester	45.9		
13	Methacrylsäure-methylester	30.1	15.5	-31
14	Maleinsäure-dimethylester	21.1	15.2	-33
15	2-Methoxyacrylsäure-methylester	8.0		
16	Zimtsäure-ethylester	7.2		
c) <i>Winkelgespannte Doppelbindung</i>				
17	2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-diethylester	1.8		
d) <i>Acetylenische Dipolarophile</i>				
18	Acetylendicarbonsäure-dimethylester	23400 <sup>a)</sup>	13.4	-24
19	Propiolsäure-methylester	2060 <sup>a)</sup>	14.9	-24
20	Phenylpropiolsäure-ethylester	95.5	15.4	-29
21	Phenylacetylen	37.4	17.5	-25
e) <i>Isocyanate</i>				
22	Phenylisocyanat	1440 <sup>a)</sup>	12.1	-33

<sup>a)</sup> Extrapoliert aus Werten bei niedrigerer Temperatur.

Ein Blick auf die  $k_2$ -Werte der monosubstituierten Ethylene verrät die U-Funktion hinsichtlich der *Elektronendichte*. Der Austausch des Butylrestes im 1-Hexen gegen die elektronen-anziehende Carbonester-Gruppe beschleunigt die Cycloaddition von **1** 55fach, während derjenige gegen den elektronen-liefernden Butoxy-Rest  $k_2$  12fach erhöht. Styrol ist nur 2.8 mal rascher als 1-Hexen und steht noch dem „Boden der U-Kurve“ nahe. Daß 4-Nitro- und 4-Methoxystyrol beide etwas schneller **1** aufnehmen als Styrol, belegt dies deutlich und lehrt, daß das Azomethin-imin **1** dem Typ II der *Sustmannschen* Klassifizierung<sup>10)</sup> angehört. Die beiden Terme der Störungsgleichung zweiter Ordnung sind hier von gleicher Größenordnung, d. h. die beiden HOMO-LUMO-Wechselwirkungen sind gleich bedeutsam. Auch gegenüber Benzonitriloxid<sup>8, 23)</sup> und Phenylazid<sup>9)</sup> sind 4-Nitro- und 4-Methoxystyrol ein wenig rascher als Styrol selbst. Dagegen addiert sich Diazomethan an 4-Chlorstyrol, Styrol und 4-Methoxystyrol mit Geschwindigkeitskonstanten, die sich wie 100:45:15 verhalten<sup>24, 25)</sup>; Diazomethan ist ein 1,3-Dipol vom *Sustmann*-Typ I, bei dem die Interaktion HO(1,3-Dipol)-LU(Dipolarophil) stark dominiert.

Fumarsäure-dimethylester reagiert mit **1** 4.7mal langsamer als Acrylsäureester. Auch bei anderen 1,3-Dipolen begegnete uns ein Geschwindigkeitsverhältnis von Acrylsäureester: Fumarsäureester > 1, nämlich bei Phenylazid<sup>9)</sup> 1.2, Benzonitriloxid (**4**)<sup>8)</sup> 1.4, *C*-Methyl-*N*-phenylsydnon (**5**)<sup>12)</sup> 7. Dagegen treten Diphenylnitrilimin (**3**)<sup>7)</sup> und Diphenyldiazomethan<sup>22)</sup> 6- bzw. 3.5mal schneller mit Fumarsäureester als mit Acrylsäureester zusammen. Diese etwas unübersichtlichen Verhältnisse haben uns früher veranlaßt, einen Wettstreit elektronischer und sterischer Effekte zu mutmaßen. Wir wissen heute, daß das Zusammenspiel von Orbital-Koeffizienten und HO-LU-Energieabständen eine Vielfalt von relativen Geschwindigkeitskonstanten gestattet. Sterische Behinderungen spielen wesentlich erst bei höhersubstituierten Ethylenen eine Rolle.



*trans*-Disubstituierte Ethylene besitzen eine höhere dipolarophile Aktivität als *cis*-disubstituierte. Die Abhängigkeit des *trans*:*cis*-Geschwindigkeitsverhältnisses von der Raumerfüllung der Substituenten läßt die Ursache in der mangelnden Planarität des 1,2-*cis*-disubstituierten Ethylens vermuten; die Doppelbindung kommt nicht voll in den Genuß der Konjugation. Außerdem nimmt die van der Waals-Repulsion der *cis*-Substituenten im Zuge der Cycloaddition zu<sup>26)</sup>. Diese offensichtlich sterischen Effekte beziehen sich also weniger auf die Wechselwirkung zwischen 1,3-Dipol und Dipolarophil als auf die Bindungsverhältnisse in letzterem. Die Paare Fumarsäureester/Maleinsäureester sowie *trans*- und *cis*-1,2-Dibenzoylthylen zeigen gegenüber **1** Geschwindigkeitsverhältnisse von 4.7 bzw. 5.7. Diese Werte sind kleiner als die gegenüber Diphenyldiazomethan beobachteten: 36 für Fumar-: Maleinester und 110 für *trans*:*cis*-Dibenzoyl-

<sup>23)</sup> A. Battaglia und A. Dondoni, Ric. Sci. **38**, 201 (1968) [C. A. **69**, 67277 (1968)].

<sup>24)</sup> P. J. Kadaba und T. F. Colturi, J. Heterocycl. Chem. **6**, 829 (1969).

<sup>25)</sup> Dissertation J. Geittner, Univ. München 1974.

<sup>26)</sup> R. Huisgen, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Z. Naturforsch., Teil B **17**, 202 (1962).

ethylen. Tab. 4 verrät, daß das Reaktivitätsverhältnis Fumarester : Maleinester allgemein für 1,3-Dipole vom Propargyl-Allenyl-Typ größer ist als für solche vom Allyltyp. Die Ursache ist unbekannt.

Tab. 4. Reaktivitätsverhältnisse von Paaren  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester gegenüber verschiedenen 1,3-Dipolen

1,3-Dipol	Fumarsäureester	Acrylsäureester	Acrylsäureester
	Maleinsäureester	Crotonsäureester	Methacrylsäureester
Diazomethan <sup>25)</sup>		175	18
Diphenyldiazomethan <sup>22)</sup>	36	330	16
Phenylazid <sup>9)</sup>	25	36	13.7
Diphenylnitrilimin (3) <sup>7)</sup>	36	48	2.8
Benzonitriloxid (4) <sup>8)</sup>	29	101	2.3
Azomethin-imin <b>1</b>	4.7	5.2	15.7
C-Methyl-N-phenylsydnon (5) <sup>12)</sup>	1.5	16.6	
N-Methyl-C-phenylnitron (6) <sup>11)</sup>	2.9	12.2	2.9

Die beiden letzten Spalten der Tab. 4 behandeln die Verminderung der dipolarophilen Aktivität des Acrylsäureesters bei *Einführung einer  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Methylgruppe*. Das Azomethin-imin **1** bietet das erste Beispiel, bei dem Methacrylsäureester langsamer reagiert als Crotonsäureester; bei allen anderen untersuchten 1,3-Dipolen ist es umgekehrt. Es sei an die Orientierungsverhältnisse erinnert: 1-Alkene und Acrylsäureester nehmen das Azomethin-imin **1** in unterschiedlicher Richtung auf. Das Gegeneinander der orientierenden Kräfte führt im Falle des Methacrylsäureesters zu fast gleichen Anteilen der beiden regioisomeren Addukte <sup>27)</sup>. Die kinetische Messung erfaßt mit  $k_2$  die Summe der Additionen in beiden Richtungen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der durch die  $\alpha$ -Methylgruppe ausgelösten Desaktivierung in  $k_2$  und der beobachteten Orientierung.

Zur Gewißheit wird dieser Zusammenhang beim  $\alpha$ -Methoxyacrylsäure-methylester, der sich mit **1** 59- bzw. 12mal langsamer vereinigt als mit Acrylsäureester bzw. Butylvinylether. Im Wettstreit der orientierenden Kräfte setzt sich zwar die Etherfunktion durch <sup>27)</sup>, offensichtlich aber unter starker Verminderung der dipolarophilen Aktivität. Im Rahmen der MO-Störungstheorie wird man die entgegengesetzten Einflüsse von Ether- und Estergruppe auf die Orbitalenergie und auf die LUMO-Atomorbital-Koeffizienten anführen.

Die relative Reaktivität von Dipolarophilen mit *CC-Doppel- und CC-Dreifachbindung* hat schon manches Rätsel aufgegeben und kann mangels zuverlässiger Daten für Orbitalenergien und Atomorbital-Koeffizienten noch nicht als geklärt betrachtet werden. Diazonium-Betaine vereinigen sich etwas rascher und Nitrilium-Betaine etwas langsamer mit Acetylencarbonestern als mit Ethylencarbonestern (Tab. 5). Der Vorsprung der acetylenischen Carbonester wird gegenüber 1,3-Dipolen vom Allyltyp erheblich größer. Acetylendicarbonsäureester ist mit Abstand das aktivste Dipolarophil gegenüber dem Azomethin-imin **1** und reagiert 235mal rascher als Fumarsäureester. Phenylacetylen

<sup>27)</sup> R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 540 (1977).

pflügt bei allen früher untersuchten Beispielen hinter Styrol in der Aktivität zurückzustehen. Die erste Ausnahme bietet das Azomethin-imin **1**, das mit Phenylacetylen 1.6mal rascher zusammentritt als mit Styrol. Die 13fache Überlegenheit des Phenylpropioisäureesters über Zimtsäureester unterstreicht die hohe Affinität des Azomethin-amins **1** zur CC-Dreifachbindung.

Tab. 5. Vergleich acetylenischer und ethylenischer Dipolarophile in der Aktivität gegenüber verschiedenen 1,3-Dipolen

1,3-Dipol	Acetylendicarbonester	Propioisäureester	Phenylacetylen
	Fumarsäureester	Acrylsäureester	Styrol
Diazomethan <sup>25)</sup>			0.061
Diphenyldiazomethan <sup>22)</sup>	3.1	1.3	0.96
Phenylazid <sup>9)</sup>	3.0	1.1	0.73
Diphenylnitrilimin <sup>7)</sup>	0.28	0.12	0.075
Benzonitriloxid <sup>8)</sup>	0.51	0.16	0.097
Azomethin-imin <b>1</b>	235	4.3	1.6
C-Methyl-N-phenylsydnon <sup>12)</sup>	65	2.6	0.72
N-Methyl-C-phenylnitron <sup>11)</sup>	79	4.3	

Phenylisocyanat, die einzige Hetero-Mehrfachbindung der Tab. 3, ist hochaktiv und nimmt **1** an der CN-Doppelbindung fast ebenso rasch auf wie Propioisäureester. Gegenüber N-Methyl-C-phenylnitron (**6**) übertrifft Phenylisocyanat den Propioisäureester sogar um ein geringes in der dipolarophilen Aktivität.

## D. Vergleich mit den Reaktivitätsprofilen verwandter 1,3-Dipole

Oben wurden qualitative Übereinstimmungen und Abweichungen diskutiert. Wie weit gehen generell die quantitativen Beziehungen? Das mesoionische C-Methyl-N-phenylsydnon (**5**) ist das zweite Azomethin-imin, dessen 1,3-Dipolare Cycloadditionen kinetisch untersucht wurden <sup>12)</sup>. Schon in der früheren Publikation <sup>12)</sup> wurde eine exzellente lineare Beziehung zwischen den  $\log k_2$ -Werten von **5** mit denen des Azomethin-amins **1** für elf, beiden Meßreihen gemeinsame Dipolarophile aufgezeigt.

Weit weniger gut ist die Korrelation der kinetischen Daten des Azomethin-amins **1** mit denen des N-Methyl-C-phenylnitrons (**6**) <sup>11)</sup>, eines Azomethin-oxids (Abb. 1). Sie bezieht sich auf 15 Dipolarophile, wobei der Mangel elektronen-liefernd substituierter Typen schmerzlich ist; die Gerade wurde so gelegt, daß sie die monosubstituierten Ethylene befriedigt. Das Nitron **6** spricht etwas stärker auf elektronen-anziehende Substituenten im Dipolarophil an; die meisten Daten der Abb. 1 beziehen sich auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester. Auf den Übergang des 1-Alkens zum Acrylsäureester und Fumarsäureester reagiert das Nitron **6** mit 150- bzw. 230facher Geschwindigkeitssteigerung, das Azomethin-imin **1** dagegen nur mit 55- bzw. 12facher Beschleunigung. 4-Nitrostyrol reagiert 6mal rascher mit **6** als 4-Methoxystyrol; Styrol und vier kernsubstituierte Derivate erfüllten eine Hammett-Beziehung gegenüber **6** <sup>11)</sup>. Wie weiter oben erwähnt, entfalten kernsubstituierte Styrole eine „Mulden-Beziehung“ gegenüber dem Azomethin-imin **1**; 4-Nitro- und 4-Methoxystyrol reagieren 2.3- bzw. 1.8mal rascher als Styrol.

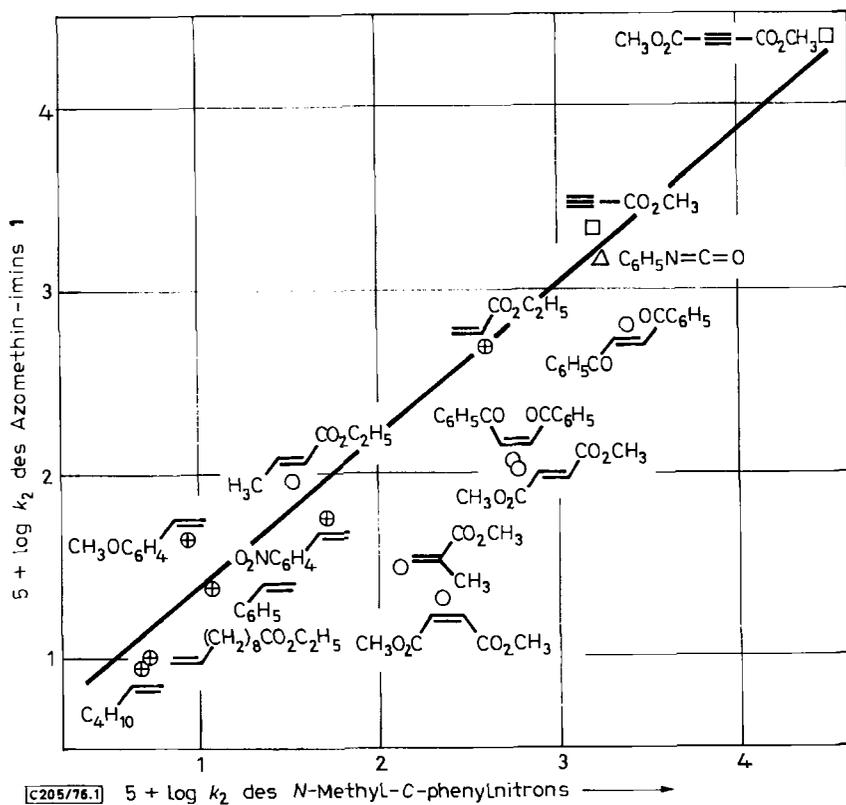


Abb. 1. Beziehung der  $\log k_2$ -Werte des N-Methyl-C-phenylnitrons (6) (Toluol, 120°C) zu denen des Azomethin-imins 1 (Chlorbenzol, 80°C)

Wir schließen daraus, daß das Nitron 6 schon im Übergangsbereich vom *Sustmann*-Typ II zum Typ I<sup>10)</sup> liegt, d. h. der Wechselwirkung HO(1,3-Dipol)-LU(Dipolarophil) kommt anscheinend ein etwas höheres Gewicht zu als derjenigen LU(1,3-Dipol)-HO(Dipolarophil). Wir machen einen geringeren Energieabstand zwischen HO(1,3-Dipol) und LU(Dipolarophil) dafür verantwortlich und vermuten, daß die anionische Cyanamid-Gruppe in 1 stärker zur Senkung der Grenzorbital-Energien beiträgt als der oxidische Sauerstoff in 6. Auf die näheren Ausführungen anhand der MO-Störungsgleichung zweiter Ordnung<sup>6, 8, 10)</sup> sei verwiesen.

In Abb. 2 wird der Vergleich mit dem *Diphenylnitrilimin* (3)<sup>7)</sup> geführt; die Nitrilimine sind den Azomethin-aminen im Heteroatom-Bestand verwandt, gehören aber den 1,3-Dipolen vom Propargyl-Allenyl-Typ an. Diese Beziehung bietet keine überzeugende Parallele. Auch 3 befindet sich stärker im Übergang vom *Sustmann*-Typ II nach Typ I als 1, wie relative Reaktivitäten, bezogen auf 1-Alkene, verraten: Acrylsäureester 350, Fumarsäureester 2100, Butylvinylether 2.3.

Auffallend ist die Separierung der acetylenischen von den ethylenischen Dipolarophilen in Abb. 2. Das Azomethin-imin 1 tritt mit CC-Dreifachbindungen um 1–2 Zehner-



Noch ein zweites Phänomen läßt sich der Abb. 2 entnehmen. Die olefinischen Dipolarophile erstrecken sich über 1.8 Zehnerpotenzen in der Aktivität des Azomethin-imins 1, aber über 3.2 Zehnerpotenzen der Diphenylnitrilimin-Skala. Diphenylnitrilimin ist somit *selektiver* als das Azomethin-imin 1. Dabei sind die absoluten Geschwindigkeitskonstanten des gar nicht isolierten Diphenylnitrilimins wohl um viele Größenordnungen höher als diejenigen des stabilen 1. Das „heißere“ Nitrilimin ist gleichzeitig das selektivere Agens, entgegen landläufiger Erfahrung. Eine ähnliche Anomalie ist bei der Diels-Alder-Reaktion bekannt. Tetracyanethylen tritt nicht nur sehr viel rascher mit 1,3-Dienen zusammen als Maleinanhydrid, sondern diskriminiert auch stärker; das Reaktivitätsverhältnis von Cyclopentadien zu 1,3-Butadien beträgt 2000000 gegenüber Tetracyanethylen, aber nur 1350 gegenüber Maleinanhydrid<sup>29)</sup>. *Sustmann* und *Schubert*<sup>30)</sup> fanden im Formalismus der MO-Störungsgleichung zweiter Ordnung eine ebenso überzeugende wie einfache Erklärung des Phänomens. Die gleiche Interpretation

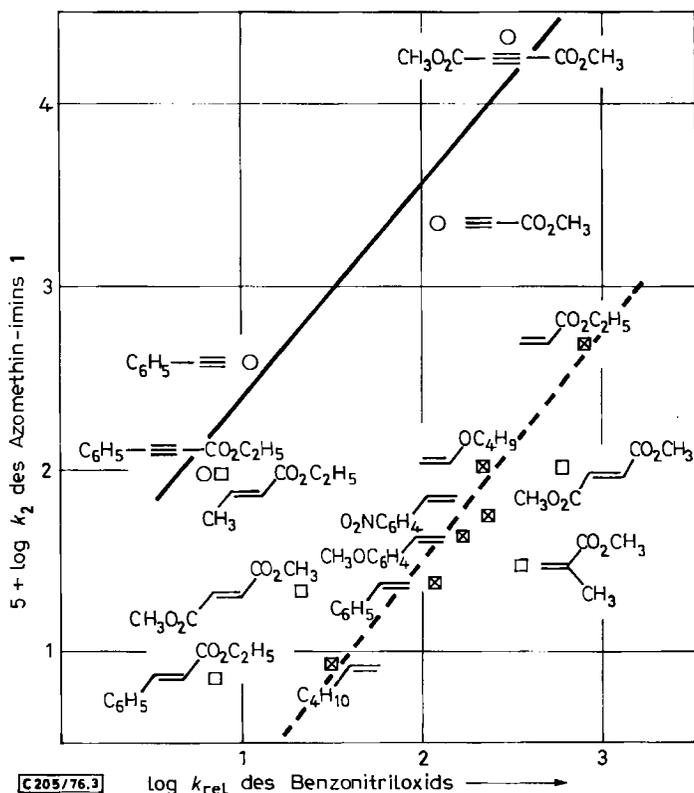


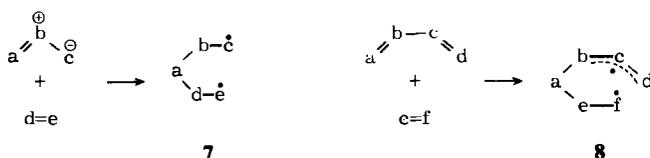
Abb. 3. Korrelation der  $k_{rel}$  der 1,3-Dipolaren Cycloadditionen des Benzonitriloxids (4) (Ether, 0°C)<sup>9)</sup> mit den  $k_2$  des Azomethin-imins 1 (Chlorbenzol, 80°C)

<sup>29)</sup> *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **79**, 76, 86 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16, 26 (1967); *Dissertation Ch. Rücker*, Univ. München 1969.

<sup>30)</sup> *R. Sustmann* und *R. Schubert*, *Angew. Chem.* **84**, 888 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 840 (1972).

führt auch hier dazu, dem infolge verminderter Energiedifferenz HO(1,3-Dipol)-LU-(Dipolarophil) reaktiveren Diphenylnitrilimin die höhere Selektivität zuzuschreiben; die Änderungen der Orbitalenergien des Dipolarophils durch Substitution wirken sich im Energiegewinn bei der Schaffung der MO's des Übergangszustandes stärker aus als beim Azomethin-imin 1.

Die Senkung der Orbitalenergie beim Austausch des terminalen Stickstoffs in 3 gegen Sauerstoff sollte *Benzonitriloxid* (4) zum besser geeigneten Vergleichsobjekt machen. In der Abb. 3 scharen sich die Punkte für die olefinischen Dipolarophile um die gestrichelte Gerade; diese wurde so gelegt, daß sie den monosubstituierten Ethylenen optimal Rechnung trägt. Daß sich Acrylsäureester und Butylvinylether dieser linearen Funktion fügen, läßt sich so deuten, daß das relative Gewicht der beiden HO-LU-Wechselwirkungen beim Benzonitriloxid das gleiche ist wie beim Azomethin-imin 1. Crotonsäure- und Methacrylsäureester bilden die stärksten Abweichungen von der olefinischen Korrelation in Abb. 3; das „anomale“ Verhalten dieser methylierten Acrylsäureester gegenüber 1 wurde oben diskutiert. Die Gerade für die vier acetylenischen Dipolarophile ist verschoben im Sinne von um zwei Zehnerpotenzen größeren Geschwindigkeitskonstanten gegenüber 1.



Vor wenigen Jahren wurde von *Firestone* erneut die Hypothese vertreten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der 1,3-Dipolaren Cycloaddition wie der Diels-Alder-Reaktion in der Bildung eines Diradikals unter Knüpfung einer neuen  $\sigma$ -Bindung besteht<sup>31)</sup>. So unzureichend diese Hypothese zur Deutung der Regioselektivität ist<sup>6, 27)</sup>, so wenig befriedigt sie auch hier. Die Skala der Dipolarophilen-Aktivität, so grundverschieden sie für die 1,3-Dipole der *Sustmannschen* Typen I–III ist, sollte ihre Abhängigkeit vom 1,3-Dipol verlieren. Da die Übergangszustände bereits den Hochenergie-Zwischenstufen, also den Diradikalen 7 und 8, nahestehen sollten, erwartet man *ein und dieselbe Aktivitätsskala* für 1,3-Dipole und Dienophile, die nur vom stabilisierenden Beitrag der Substituenten auf das radikalische Zentrum e bzw. f des Diradikals 7 bzw. 8 abhängt. Diese „Vereinheitlichung“ der Aktivitätsskalen bedeutet eine untragbare Simplifikation<sup>32)</sup>. Die erwartete, von der Natur des 1,3-Dipols bzw. des 1,3-Diens unabhängige Einheitsskala findet man in der ganzen Vielfalt der Reaktivitätsprofile praktisch gar nicht vertreten. Die Überlegenheit des Modells der MO-Störungstheorie sei betont, wenngleich die erhebliche Zahl der Variablen eine zahlenmäßige Simulation experimenteller Aktivitätsskalen derzeit noch nicht erlaubt.

<sup>31)</sup> R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* 37, 2181 (1972).

<sup>32)</sup> Vgl. die Diskussion in Lit.<sup>6)</sup>, S. 411. In diesem Zusammenhang sei R. A. Firestone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1570, wörtlich zitiert: „Is the concerted mechanism also energetically reasonable? Its activation energy ought certainly to be lower than those for the diradical mechanism...“. Wir stimmen zu.

## E. Aktivierungsparameter

Aus Doppelmessungen der Geschwindigkeitskonstanten der 1-Cycloadditionen bei drei oder mehr Temperaturen gewann man die in Tab. 3 angegebenen Aktivierungsparameter nach *Eyring*, die naturgemäß mit größeren Fehlern belastet sind als die freien Aktivierungsenergien. Die hohen negativen Aktivierungsentropien gehen auf die Verminderung translatorischer Freiheitsgrade bei der Kombination der beiden Reaktanten zum Übergangszustand zurück und reflektieren die hohe Ordnung dieser Übergangszustände.

Die Aktivierungsentropien tragen in hohem Prozentsatz zur freien Aktivierungsenergie bei 80°C bei, z. B. 39% für Acetylendicarbonester, 49% für Phenylisocyanat und Acrylsäureester und 41% für Styrol. Da nahezu der gesamte Aufwand an Aktivierungsentropie mit der Bildung des „Orientierungskomplexes“ der Reaktanten<sup>5)</sup> bereits geleistet ist, unterstreichen die Prozentzahlen den bescheidenen Aufwand an Aktivierungsenthalpie und damit indirekt den frühen Übergangszustand der konzertierten Cycloaddition.

Die negativen  $\Delta S^*$ -Werte nehmen anscheinend mit steigendem Enthalpieaufwand zu, ein relativ häufiges Phänomen. Die eingangs erwähnten Störungen bei der Geschwindigkeitsmessung reaktionsträger Dipolarophile verboten die Bestimmung der Aktivierungsparameter. Eine detaillierte Diskussion der Aufteilung auf Enthalpie- und Entropieglied (Tab. 3) erscheint uns daher nicht angezeigt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung der Arbeit gedankt. M. V. G. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* aufrichtig für die Gewährung eines Stipendiums.

## Experimenteller Teil

### Bestimmung der Dipolmomente

Apparatur, Arbeitsweise und Auswertung der Messungen folgten der Beschreibung an anderer Stelle<sup>33)</sup>. Die linearen Beziehungen der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{1,2}$  und der pyknometrisch bestimmten Dichten  $d_{1,2}$  zum Molenbruch  $\gamma_2$  waren von guter bzw. leidlicher Qualität. Das Näherungsverfahren von *Hedestrand*<sup>34)</sup> für die Ermittlung der Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung nahm für die Messungen in Dioxan bei 25°C ( $\epsilon_1 = 2.209$ ,  $d_1 = 1.0268$ ) folgende Form an:

$$P_{2\infty} = 14.530 \left( \frac{\Delta\epsilon}{\gamma_2} \right) + 0.2797 \cdot M_2 - 24.00 \left( \frac{\Delta d}{\gamma_2} \right)$$

Die Molrefraktion des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters wurde aus  $n_D^{25}$  1.4446 und  $d_2 = 1.150$  berechnet, die des Cycloaddukts **2** aus Inkrementen bei der D-Linie additiv ermittelt. Die auf die D-Linie bezogene Molrefraktion wurde mit der Summe von Atom- und Elektronenpolarisation gleichgesetzt<sup>35)</sup>. So bestimmte elektrische Momente werden häufig als  $\mu_D$  definiert.

<sup>33)</sup> R. Huisgen und H. Walz, Chem. Ber. **89**, 2616 (1956).

<sup>34)</sup> G. Hedestrand, Z. Phys. Chem., Abt. B **2**, 428 (1929).

<sup>35)</sup> J. W. Smith, Electric Dipole Moments, S. 61, Butterworths Scientific Publ., London 1955.

Tab. 6. Experimentelle Daten für die Bestimmung der Dipolmomente in Dioxan bei 25°C

	Dielektrische Messung		Dichtemessung	
	$10^4 \gamma_2$	$\epsilon_{12}$	$10^4 \gamma_2$	$d_{12}$
<i>Acetylendicarbonsäure-</i>	28.56	2.251	4.040	1.0276
<i>dimethylester</i>	50.53	2.266	7.332	1.0278
$P_{2,\infty} = 154.7$ ml/mol	119.5	2.328	11.29	1.0280
$R_D = 32.9$ ml/mol	151.1	2.360	14.81	1.0282
$\mu_D = 2.44$ Debye	$\Delta\epsilon/\gamma_2 =$	8.83	$\Delta d/\gamma_2 =$	0.556
<i>Cycloaddukt 2</i>	4.153	2.2499	6.569	1.0241
$P_{2,\infty} = 685.7$ ml/mol	7.948	2.2662	13.81	1.0260
$R_D = 124.7$ ml/mol	12.06	2.2834	23.79	1.0296
$\mu_D = 5.24$ Debye	16.53	2.3034	27.76	1.0301
	20.73	2.3208		
	$\Delta\epsilon/\gamma_2 =$	42.9	$\Delta d/\gamma_2 =$	2.90

Akzeptiert man 1.83 D als Partialmoment einer Estergruppe am ungesättigten C-Atom, dann würde das gefundene Dipolmoment des Acetylendicarbonesters einem Molekül entsprechen, in welchem die beiden Estermoment-Vektoren einen Winkel von 96° einschließen. Natürlich liegt hier ein Summenmoment aus den Beiträgen mehrerer Konformationen vor.

### Kinetische Messungen

**Materialien:** Das Lösungsmittel *Chlorbenzol* (Merck, reinst) wurde mit konz. Schwefelsäure, 4 mal erneuert, jeweils mehrere h auf der Maschine geschüttelt, bis die Säurephase farblos blieb. Dann wusch man mit Wasser, trocknete über Kaliumhydroxid, ließ eine Aluminiumoxid-Säule passieren und fraktionierte über eine Kolonne mit Raschig-Ringen unter Rücklaufregelung; die Mittelfraktion zeigte Sdp. 130–130.5°C und war spektroskopisch rein. — Das aus Dioxan 2 mal umkristallisierte *Azomethin-imin 1* war analysenrein und zeigte  $\epsilon = 25800$  bei 433 nm in Chlorbenzol. Eine solche Lösung in Chlorbenzol wies nach 4 h bei 70°C keine, nach 36 h bei 80°C eine 1.5proz. Extinktionsabnahme auf. — Die *Dipolarophile* wurden sorgfältig fraktioniert destilliert; polymerisationsfähige Verbindungen wurden anschließend mit 0.01% Hydrochinon versetzt und innerhalb von 24 h für die kinetische Messung verwendet. *trans*-1,2-Dibenzoyl-ethylen, 2 mal aus Ethanol umgelöst, Schmp. 110–111°C (Lit.<sup>36)</sup> 111°C); *cis*-Dibenzoyl-ethylen, durch Belichten aus dem *trans*-Isomeren hergestellt, schmolz bei 134.5–135.5°C (Lit.<sup>36)</sup> 135°C) (Methanol), 4-Methoxystyrol  $n_D^{20}$  1.5636.

**Arbeitsweise:** 2.5 ml einer Stammlösung, die 105.5 mg I in 100 ml Chlorbenzol (3.22 mmol/Liter) enthielt, vereinigte man in einem 25-ml-Meßkolben mit dem gewogenen Dipolarophil und füllte mit Chlorbenzol bei 25°C bis zur Marke auf. Man überführte die Lösung in einen 50-ml-Langhalsrundkolben, der einen seitlichen Ansatz zum Einleiten von Stickstoff trug, spülte mit N<sub>2</sub> und verschloß mit einem Gummiseptum. Man brachte in das Wasserbad eines Color-Thermostaten (Temp.-Konstanz 0.05°C) ein und thermostatisierte 10–30 min bis zur ersten Probenahme, die Nullzeit und Anfangsextinktion festlegte. Zur Entnahme von 1-ml-Proben durchstach man die Gummimembran mit der 12-cm-Stahlnadel einer Injektionsspritze. Die optische Dichte wurde in der 2-mm-Küvette des lichtelektrischen Photometers Elko II (Firma Zeiss) unter Verwendung des Filters S 42E (Schwerpunkt 420 nm) bei Raumtemp. gemessen, wobei der Zeitpunkt der Probenahme die Reaktionszeit definierte. In einer Konzentrationsreihe

<sup>36)</sup> H. Keller, R. Pasternak und H. v. Halban, Helv. Chim. Acta 29, 512 (1946).

überzeugten wir uns von der Gültigkeit des *Beerschen* Gesetzes für 1-Lösungen. Die Zeiten für die Entnahme von 8–14 Proben wurden so gewählt, daß die Extinktionen im Bereich von 0.85–0.20 lagen.

Tab. 7. Konzentrationen, Temperaturen und Geschwindigkeitskonstanten für die Cycloadditionen des Azomethin-imins 1 (ca.  $3 \cdot 10^{-4}$  M) in Chlorbenzol

Dipolarophil	Konzentration mmol/Liter	Temp. °C	Messung bis %	$10^5 k_{1\psi}$ (s <sup>-1</sup> )	$10^5 k_2$ (Liter/mol · s)
Acrylsäure-ethylester	368.4	45	60	23.7	64.3
	74.32	60	72	11.8	159
	53.54	70	55	15.8	295
Butylvinylether	260.7	80	80	26.0	99.7
4-Nitrostyrol	346.8	60	66	4.63	13.3
	316.5	70	73	8.59	27.1
	261.8	80	73	14.5	55.1
4-Methoxystyrol	996.1	60	35	10.2	10.6
	912.6	60	36	9.43	10.3
	758.2	70	47	15.9	21.0
	731.1	70	51	15.3	20.9
	492.1	80	61	21.6	44.0
Styrol	428.3	80	58	18.7	43.7
	1302	60	37	7.68	5.90
	1110	70	51	13.4	12.0
Undecensäure-ethylester	846.4	80	59	20.3	24.0
	875.4	80	40	88.7	10.1
	876.6	80	38	88.6	10.1
1-Hexen	912.6	80	56	78.8	8.63
<i>trans</i> -Dibenzoylthylen	47.58	80	68	30.2	6.35
	47.58	80	66	30.1	6.32
<i>cis</i> -Dibenzoylthylen	53.19	80	38	5.93	112
	53.19	80	25	5.91	111
Fumarsäure-dimethylester	252.6	50	62	3.48	13.8
	211.0	60	66	5.78	27.4
	84.11	70	70	4.54	53.9
	119.4	70	72	6.72	56.3
Crotonsäure-ethylester	546.3	60	52	14.7	26.9
	668.2	60	54	17.7	26.5
	557.5	70	66	27.4	49.1
	491.9	70	58	23.4	47.6
	193.6	80	58	17.7	91.5
	178.0	80	45	16.6	93.1
Itaconsäure-dimethylester	322.0	80	79	14.8	45.9
Methacrylsäure-methylester	394.6	60	61	2.99	7.59
	259.7	70	70	4.05	15.6
	267.7	80	71	8.08	30.2
Maleinsäure-dimethylester	387.7	60	49	2.11	5.44
	411.4	70	68	4.38	10.6
	277.4	80	66	5.90	21.2
$\alpha$ -Methoxyacrylsäure-methylester	833.0	80	70	6.64	7.96
Zimtsäure-ethylester	953.0	80	22	6.82	7.16
2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten- dicarbonsäureester	830.7	80	20	1.51	1.82
	574.6	80	23	1.04	1.81

Tab. 7 (Fortsetzung)

Dipolarophil	Konzentration mmol/Liter	Temp. °C	Messung bis %	$10^5 k_{1\psi}$ (s <sup>-1</sup> )	$10^5 k_2$ (Liter/mol · s)
Acetylendicarbonsäure- dimethylester	17.73	25	40	10.7	604
	21.25	25	44	12.9	605
	99.22	35	45	13.2	1340
	77.41	35	45	10.5	1370
	10.28	45	64	26.6	2590
	7.59	45	68	20.2	2660
Propiolsäure-methylester	245.8	25	68	8.41	34.2
	245.8	25	56	8.53	34.7
	118.1	35	35	9.73	82.4
	121.6	35	37	10.11	83.1
	176.6	45	76	31.9	181
	188.2	45	66	33.0	175
Phenylpropiolsäure-ethylester	238.2	60	39	5.64	23.7
	232.3	70	43	11.1	47.7
	261.0	70	45	12.5	48.1
	230.8	80	60	22.1	95.7
	213.0	80	62	20.3	95.5
Phenylacetylen	351.5	60	59	2.76	7.86
	259.7	70	69	4.38	16.8
	257.3	70	70	4.44	17.3
	110.8	80	55	4.15	37.4
Phenylisocyanat	75.06	25	31	3.64	48.5
	92.04	25	31	4.43	48.1
	26.53	35	33	2.64	99.5
	25.27	35	31	2.56	101
	17.98	45	26	3.34	188
	24.36	45	38	4.49	184

Die hochaktiven Dipolarophile Acetylendicarbonsäureester, Propiolsäureester und Phenylisocyanat ließ man unmittelbar in der 0.2-cm-Küvette innerhalb des vom Thermostatenwasser umströmten Küvettenkastens mit 1 reagieren. Dazu thermostatisierte man 13 ml 1-Lösung in Chlorbenzol im 15-ml-Meßkolben auf eine um 0.5°C zu hohe Temp., setzte 1 ml der Stammlösung des Dipolarophils in Chlorbenzol zu und füllte mit dem Solvens bis zur Marke auf. Nach kurzem Schütteln wurde 1 min später in die vorgewärmte Küvette eingefüllt. Die Innentemp. des Küvettenkastens blieb auf  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  konstant. Auch hier sorgte man durch Verwendung von mindestens 40 Äquiv. des Dipolarophils dafür, daß die Reaktion der pseudoersten Ordnung folgte.

*Auswertung:* Aus dem Diagramm  $\log E_0/E_t$  gegen die Zeit ermittelte man graphisch die Steigung, die durch Multiplikation mit  $2.303 k_{1\psi}$  ergab. Für aktive Dipolarophile erhielt man ausgezeichnete lineare Beziehungen über 2–3 Halbreaktionszeiten. Wenig befriedigten dagegen die Beziehungen für Zimtester, Undecylenester und andere Dipolarophile geringer Aktivität. Bei Steigerung der Dipolarophil-Konzentration auf 20% des Gesamtvolumens gelangte man zu Korrelationen, die über eine Halbwertszeit leidlich linear waren. Bei den Messungen mit *cis*- und *trans*-Dibenzoyl-ethylen brachte man die Eigenextinktion des Dipolarophils für jeden Meßpunkt in Abzug. Da der Extinktionskoeffizient von 1 bei 420 nm viel größer ist als derjenige der Dibenzoyl-ethylen, mußte man den Verbrauch von 1 Moläquiv. Dipolarophil angesichts dessen Überschusses nicht berücksichtigen.

Division der  $k_{1\psi}$ -Werte durch die molare Konzentration des überschüssigen Dipolarophils erbrachte die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Bei der Festlegung der Konzentration wurde die Volumenausdehnung von 25 ml Chlorbenzol (25°C) bei höherer Temperatur mit

folgenden experimentellen Werten berücksichtigt: 0.25 ml bei 35°C, 0.50 ml bei 45°C, 0.92 ml bei 60°C, 1.18 ml bei 70°C und 1.45 ml bei 80°C.

*Aktivierungsparameter:* Die Auswertung von Doppelmessungen bei mindestens drei Temperaturen (Tab. 7) erfolgte aus der graphisch ermittelten Geradensteigung im Diagramm  $\log k_2/T$  gegen  $1/T$  anhand der Eyring-Gleichung. Wir schätzen die Fehlerbelastung auf  $\pm 1.0$  kcal/mol in  $\Delta G^\ddagger$  und  $\pm 2.8$  Clausius in  $\Delta S^\ddagger$ .

*Lösungsmittelabhängigkeit:* 3.880 mg **1** wurden in 35.0 ml Benzol bei 25°C gelöst. Mit der Agla-Spritze überführte man 0.7932 ml davon in die 0.2-cm-Küvette des Elko II-Photometers und thermostatisierte 15 min auf 25.0°C. Dann setzte man mithilfe der Agla-Spritze 6.05  $\mu$ l Acetylendicarbonsäure-dimethylester (7.00 mg entsprechend) zu und schüttelte kurz nach Verschließen. Nach 15 min wurde die erste Extinktionsmessung vorgenommen, welche die Nullzeit der Reaktion pseudoerster Ordnung festlegte; im skizzierten Versuch wurde **1** mit 185 Äquiv. des Dipolarophils umgesetzt. Im Extinktionsbereich von 0.88–0.25 wurden sodann 8–12 Messungen vorgenommen und wie oben ausgewertet. Tab. 2 enthält die Versuchsdaten.

[205/76]