

Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip, 3¹⁾

Die Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips auf Wittig-Reaktionen

Bernd Giese*, Johanna Schoch und Christoph Rüdhardt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 1. Juli 1977

In Wittig-Reaktionen zwischen den Phosphor-Yliden **4a–c** und den Aldehyden **5a–e** steigt in Acetonitril unterhalb von 130°C die Selektivität der Ylide mit zunehmender Reaktivität an. So vergrößert sich bei 20°C die Konkurrenzkonstante $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ von 320 auf 705, wenn **4c** durch das 5.7 mal reaktivere Ylid **4a** ersetzt wird, und der ρ -Wert steigt von 2.35 auf 2.70 an (s. Tab. 1). Messungen bei 70°C zeigen, daß dieses Versagen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips (RSP)⁸⁾ nicht dadurch hervorgerufen wird, daß die Meßtemperatur oberhalb der isoselektiven Temperatur (T_{is}) liegt (s. Tab. 2, Abb.). Die Experimente werden mit einer einstufigen Bildung von Oxaphosphetanen **3** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gedeutet. Der gegenläufige Effekt der Arylsubstituenten in den Phosphor-Yliden (X in **4a–c**) auf die P–O-Bindungsbildung einerseits und die C–C-Bindungsbildung andererseits macht Übergangszustände wahrscheinlich (z. B. **6** oder **7** im Schema 2), bei denen die einzelnen Bindungen unterschiedlich weit ausgebildet sind.

The Reactivity-Selectivity Principle, 3¹⁾

Application of the Reactivity-Selectivity Principle to Wittig Reactions

In Wittig reactions of phosphonium ylids **4a–c** and aldehydes **5a–e** the selectivity of the ylids increases with increasing reactivity in acetonitrile below 130°C. At 20°C the competition constant $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ increases from 320 to 705 when **4c** is replaced by the ylide **4a**, which is 5.7 times more reactive. The ρ -value increases from 2.35 to 2.70 (table 1). Measurements at 70°C show that the reason for the failing of the reactivity-selectivity principle (RSP) is not the fact that the temperature of measurement is above the isoselective temperature T_{is} (table 2, figure). The experiments are explained by a one-step formation of oxaphosphetanes **3** at the rate-determining step. The opposite effect of substituents in phosphonium ylides (X in **4a–c**) on the formation of the P–O-bond on the one hand and of the C–C-bond on the other, makes transition states likely at which the individual bonds have been formed to different extents, e. g. **6** or **7** (scheme 2).

Kinetische Studien an Wittig-Reaktionen²⁾ haben gezeigt, daß bei Umsetzungen stabilisierter Phosphor-Ylide **1** ($R' = CO_2R'$, Aryl) mit aromatischen Aldehyden in salzfreien, aprotischen Lösungen die Bildung des Betains **2** nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann^{3,4)}.

¹⁾ 2. Mitteil.: B. Giese und K. Heuck, Chem. Ber. 111, 1384 (1978), vorstehend.

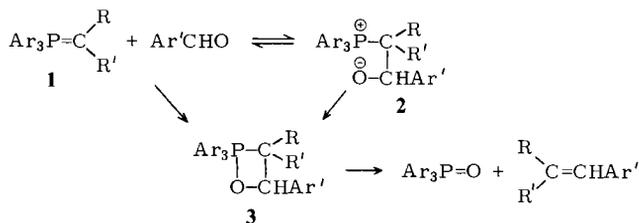
²⁾ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

³⁾ C. Rüdhardt, P. Panse und S. Eichler, Chem. Ber. 100, 1144 (1967).

⁴⁾ P. Frøyen, Acta Chem. Scand. 26, 2163 (1972).

Zur Deutung der Stereochemie wurde angenommen, daß in einer raschen, umkehrbaren Reaktion das Betain **2** durchlaufen wird, aus dem über das Oxaphosphetan **3** die Reaktionsprodukte entstehen^{3, 5)}.

Schema 1



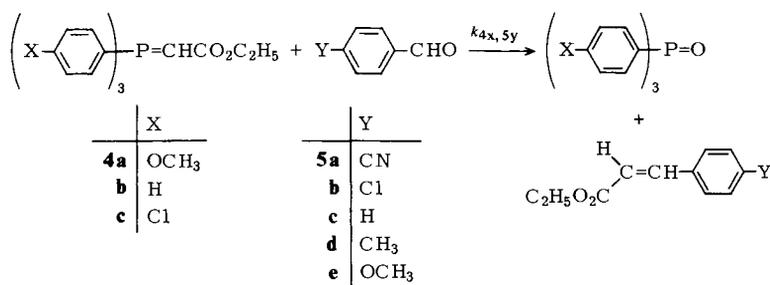
Während Betaine als Zwischenstufen von *Wittig*-Reaktionen in aprotischen, salzfreien Lösungen nicht nachgewiesen wurden, konnten Oxaphosphetane NMR-spektroskopisch identifiziert werden⁶⁾. Dieser Befund ließ, zusammen mit den sehr negativen Aktivierungsentropien^{4, 7)} und dem geringen Einfluß aprotischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit^{3, 4)}, Zweifel an dem Auftreten von Betainen unter diesen Bedingungen aufkommen^{4, 6, 7a)}.

Einen Beitrag zur Unterscheidung zwischen einstufiger und zweistufiger Bildung des Oxaphosphetans **3** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermöglicht die Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips (RSP)^{1, 8)} auf Phosphor-Ylide in *Wittig*-Reaktionen.

Auch für radikalische Zwischenstufen findet sich kein Hinweis. So treten weder bei CIDNP- noch bei ESR-Messungen die für Radikale typischen Signale auf (s. experimenteller Teil).

A. Substituenten- und Temperaturvariation

Aufbauend auf Reaktivitätsmessungen von R \ddot{u} chardt³⁾ wurden die Selektivitäten⁹⁾ der Ylide **4a–c** mit den Aldehyden **5a–e** in Konkurrenzexperimenten bestimmt (s. Tab. 1).



⁵⁾ M. Schlosser, *Top. Stereochem.* **5**, 1 (1970).

⁶⁾ ^{6a)} E. Vedejs und K. A. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5778 (1973). – ^{6b)} M. Schlosser, A. Piskale, C. Tarchini und H. B. Tuong, *Chimia* **29**, 341 (1975).

⁷⁾ ^{7a)} N. A. Nesmeyanov, E. V. Vishtok und O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **210**, 1102 (1973) [*Chem. Abstr.* **79**, 91259m (1973)]. – ^{7b)} A. J. Speziale und D. E. Bissing, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3878 (1963).

⁸⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977).

⁹⁾ Als Reaktivitäten sollen die lg *k*-Werte definiert werden. Selektivitäten geben die Unterschiede der Reaktivitäten an.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten $k_{4x,5c}$, Konkurrenzkonstanten $k_{4x,5y}/k_{4x,5c}$ bzw. $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ und ρ -Werte der Phosphor-Ylide **4a–c** in Reaktionen mit den Aldehyden **5a–e** bei 20°C in Acetonitril

Phosphor-Ylid	Aldehyd	$10^3 \cdot k_{4x,5c}^a)$ (l/mol · s)	$k_{4x,5y}/k_{4x,5c}^b)$	$k_{4x,5a}/k_{4x,5e}^b)$	$\rho^c)$
4a	5a		55		
	5b		4.6		
	5c	7.36	$\equiv 1.0$	705	2.70
	5d		0.36		
	5e		0.078		
4b	5a		40		
	5b		4.1		
	5c	2.37	$\equiv 1.0$	460	2.54
	5d		0.38		
	5e		0.087		
4c	5a		30		
	5b		3.6		
	5c	1.30	$\equiv 1.0$	320	2.35
	5d		0.43		
	5e		0.094		

a) Meßwerte der Lit. ³⁾.

b) Mittlere Fehler $\pm 8\%$.

c) Folgende σ -Werte wurden verwandt: CN = 0.66, Cl = 0.227, H = 0.00, CH₃ = -0.17, OCH₃ = -0.40. Die Korrelationskoeffizienten der *Hammett*-Beziehung sind 0.9995 (**4a**), 0.9987 (**4b**) und 0.9981 (**4c**). Die ρ -Werte besitzen mittlere Fehler von ± 0.05 bis 0.08.

Tab. 2. Konkurrenzkonstanten $k_{4x,5y}/k_{4x,5c}$ bzw. $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ und ρ -Werte der Phosphor-Ylide **4a–c** in Reaktionen mit den Aldehyden **5a–c** und **5e** bei 70°C in Acetonitril

Phosphor-Ylid	Aldehyd	$k_{4x,5y}/k_{4x,5c}^a)$	$k_{4x,5a}/k_{4x,5e}^a)$	$\rho^b)$
4a	5a	28		
	5b	4.0		
	5c	$\equiv 1.0$	280	2.3
	5e	0.10		
	5a	25		
4b	5b	3.9		
	5c	$\equiv 1.0$	230	2.2
	5e	0.11		
	5a	23		
	5b	3.4		
4c	5c	$\equiv 1.0$	195	2.1
	5e	0.12		

a) Mittl. Fehler $\pm 10\%$.

b) Mittl. Fehler ± 0.1 , Korrelationskoeffizienten jeweils 0.997.

Die Meßwerte in Tab. 1 zeigen, daß bei 20°C in Acetonitril der Übergang vom Ylid **4c** zum 5.7mal reaktiveren Ylid **4a** eine Erhöhung der Konkurrenzkonstanten $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ von 320 auf 705 hervorruft. In analoger Weise steigt der ρ -Wert von 2.35 auf 2.70 an.

Das RSP, das eine Abnahme der Selektivität mit zunehmender Reaktivität fordert^{1,8)}, besitzt für diese Wittig-Reaktionen demnach keine Gültigkeit. Um zu überprüfen, ob der Anstieg der Selektivität mit wachsender Reaktivität darauf beruht, daß die isoselektive Temperatur (T_{is})^{1,8,10)} unterhalb von 20°C liegt, wurden die Konkurrenzkonstanten zusätzlich bei 70°C bestimmt (s. Tab. 2).

Der Vergleich der Konkurrenzkonstanten in Tab. 1 und 2 zeigt, daß mit steigender Temperatur die Unterschiede der Ylid-Selektivitäten kleiner werden. Aus dem Eyring-Diagramm (Abb.) kann auf eine isoselektive Temperatur von etwa 130°C extrapoliert werden.

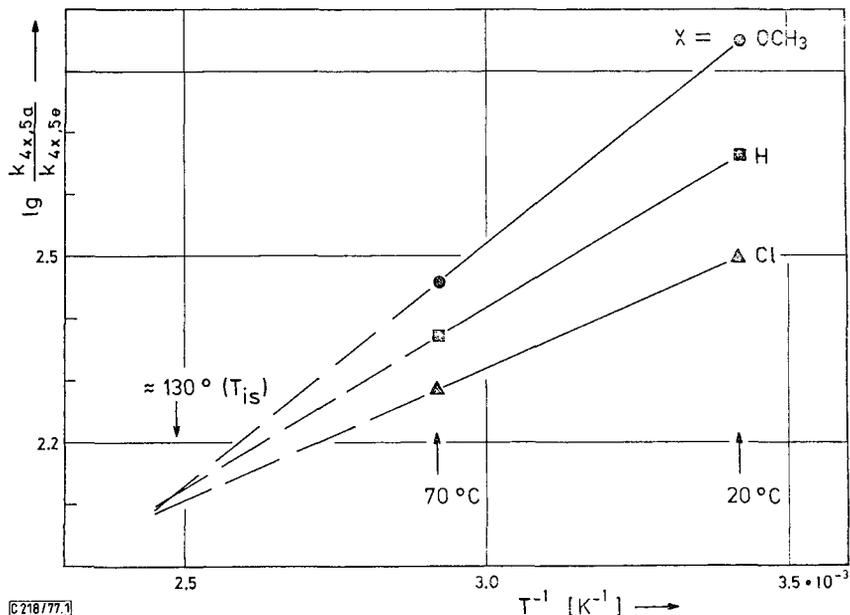


Abb.: Eyring-Diagramm der Selektivitäten ($\lg k_{4x,5a} - \lg k_{4x,5e}$) für die Phosphor-Ylide **4a** ($X = \text{OCH}_3$, ●), **4b** ($X = \text{H}$, ■) und **4c** ($X = \text{Cl}$, ▲) in Acetonitril

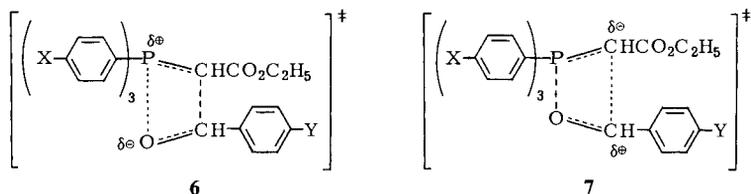
B. Diskussion

Die isoselektive Temperatur (T_{is}) von etwa 130°C (s. Abb.) schließt aus, daß die steigende Selektivität mit zunehmender Reaktivität der Ylide **4a–c** auf einem Überschreiten von T_{is} beruht^{1,8)}. Vielmehr ist das gleichzeitige Anwachsen der Selektivität und der Reaktivität gut mit einer einstufigen Oxaphosphetanbildung vereinbar, bei der das Ausmaß der P–O- und C–C-Bindungsbildung in den Übergangszuständen von den Substituenten X und Y abhängt.

Die Destabilisierung der positiven Ladung am Phosphoratom durch Chlorsubstituenten ($X = \text{Cl}$) begünstigt den Ladungsausgleich durch weitgehende P–O-Bindungsbildung im Übergangszustand 7. Dagegen erschweren Methoxysubstituenten ($X =$

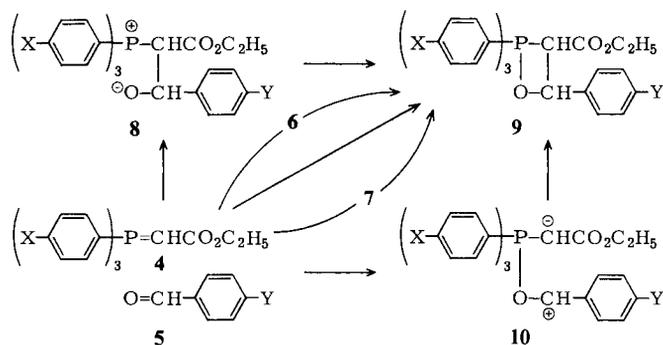
¹⁰⁾ B. Giese, Angew. Chem. **88**, 161 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 174 (1976).

OCH₃), die die positive Ladung am Phosphoratom stabilisieren, die P–O-Bindungs-
bildung im Übergangszustand **6**. Genau entgegengesetzten Einfluß üben die Substitu-
enten X auf die C–C-Bindungs-
bildung aus, bei der negative Ladung vom Phosphor-
Ylid abgezogen wird. In **6** ist deshalb die Umhybridisierung am Aldehydkohlenstoff
weiter fortgeschritten als in **7**, so daß das reaktivere Ylid **4a** (X = OCH₃) mit den Alde-
hyden **5a–e** selektiver reagiert als das weniger reaktive Ylid **4c** (X = Cl).



Dieser Substituenteneinfluß auf die Struktur der Übergangszustände kann auch an-
hand des Reaktionsschemas 2 erklärt werden, in dem neben dem einstufigen Weg (Diago-
nale) zur Verdeutlichung der Substituenteneffekte die beiden zweistufigen über die
Zwitterionen **8** und **10** ablaufenden Bildungsweisen von **9** eingezeichnet sind. Die Variation
der Substituenten X und Y verschiebt den Übergangszustand der einstufigen Reaktion
nicht nur entlang der Diagonalen, sondern auch orthogonal dazu in Richtung auf die
Betaine **8** und **10**.

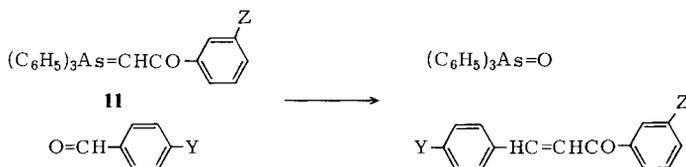
Schema 2



Stabilisieren die Substituenten X die positive Ladung am Phosphoratom (**4a**, X =
OCH₃), so wird der Übergangszustand **6** auf einem zum Zwitterion **8** hin energetisch
abgesenkten Reaktionspfad durchlaufen. Das reaktivere Ylid **4a** ist selektiver, weil die
negative Ladung weitgehend auf den Aldehyd übertragen ist (s. Tab. 1 und 2). Substi-
tuenten, die die positive Ladung am Carbonylkohlenstoff stabilisieren (Y = OCH₃), lassen
dagegen Übergangszustände **7** entstehen, deren Strukturen eher den von Schemjakin¹¹⁾
vorgeschlagenen Betainen **10** ähnlich sind. In **7** ist die negative Ladung weitgehend
auf das Phosphor-Ylid übertragen worden, so daß sich der Methoxysubstituent (X =
OCH₃) am Phosphor-Ylid nur wenig geschwindigkeitserhöhend auswirken kann. Bei

¹¹⁾ L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, *Angew. Chem.* **76**, 113 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 250 (1964).

20°C in Acetonitril zeigt der weniger reaktive Methoxybenzaldehyd **5e** ($Y = \text{OCH}_3$) mit 4.7 deswegen eine kleinere Konkurrenzkonstante $k_{4a,5e}/k_{4c,5e}$ als der reaktivere, cyansubstituierte Benzaldehyd **5a** ($Y = \text{CN}$), der eine Konkurrenzkonstante $k_{4a,5a}/k_{4c,5a}$ von 10.4 besitzt (aus den Daten der Tab. 1 berechnet). Auch der Beobachtung, daß die Selektivität von Arsen-Yliden **11** mit steigender Stabilisierung der negativen Ladung am Ylidkohlenstoff durch elektronenziehende Substituenten Z sinkt^{7a)}, wird dieses Deutungsschema gerecht: Je größer der Elektronenzug von Z ist, desto mehr nähert sich der Übergangszustand einer zu **7** analogen Struktur, in der ein elektronenziehender Aldehydsubstituent (Y) seinen geschwindigkeitserhöhenden Effekt nicht wirksam ausüben kann. So besitzt das nitrosubstituierte Arsen-Ylid **11** ($Z = \text{NO}_2$) mit 20.3 eine kleinere Konkurrenzkonstante als das reaktivere, unsubstituierte Ylid **11** ($Z = \text{H}$), das mit 4-Chlorbenzaldehyd 41.6mal schneller reagiert als mit 4-Methoxybenzaldehyd (40°C in Benzol)^{7a)}.



Ähnliche Betrachtungen zum Substitutionseinfluß auf die Lage der Übergangszustände haben das Versagen des RSP für Substitutionsreaktionen^{1, 8, 12)}, Eliminierungen¹³⁾ und säurekatalysierte Additionen¹⁴⁾ erklärt, bei denen auf dem Wege der Produktbildung mehrere Bindungen gebrochen und gebildet werden^{8, 15)}.

Eine alternative Beschreibung der Oxaphosphetanbildung bei der die Grenzorbitalwechselwirkungen berücksichtigt werden, kommt zu dem gleichen Ergebnis: Kann das Reaktionsgeschehen durch die energetische Wechselwirkung zwischen den hochliegenden HOMOs der Phosphor-Ylide¹⁶⁾ und den LUMOs der Aldehyde beschrieben werden, dann erwartet man einen Anstieg der Selektivität mit wachsender Reaktivität^{8, 17)} der Ylide.

Die überwiegende Bildung der *trans*-Alkene in Wittig-Reaktionen stabilisierter Phosphor-Ylide^{3, 5, 18)} kann mit der koplanaren Anordnung der Reaktionszentren im Übergangszustand **6** bzw. **7** gedeutet werden. Es ist nicht zu erwarten, daß das Symmetrieverbot der einstufigen, thermischen $\pi_2s + \pi_2s$ -Cycloadditionen auch auf Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Aldehyden ausgedehnt werden kann¹⁹⁾, weil der Einbau von Phosphor und Sauerstoff in die Doppelbindungssysteme so starke Störungen hervor-

¹²⁾ E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2915 (1967); J. C. Harris und J. L. Kurz, ebenda **92**, 349 (1970).

¹³⁾ R. A. More O'Ferrall, J. Chem. Soc. B **1970**, 274; D. A. Winey und E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3102 (1975).

¹⁴⁾ W. P. Jencks, Chem. Rev. **72**, 705 (1972).

¹⁵⁾ A. Pross, Adv. Phys. Org. Chem. **14**, 69 (1977).

¹⁶⁾ K. A. O. Starzewski und H. Bock, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8486 (1976).

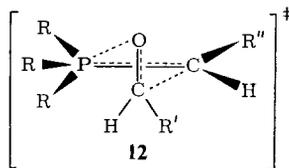
¹⁷⁾ R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974); K. N. Houk, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).

¹⁸⁾ A. S. Arosa und I. Ugi, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/1b, S. 872–893, Thieme, Stuttgart 1972.

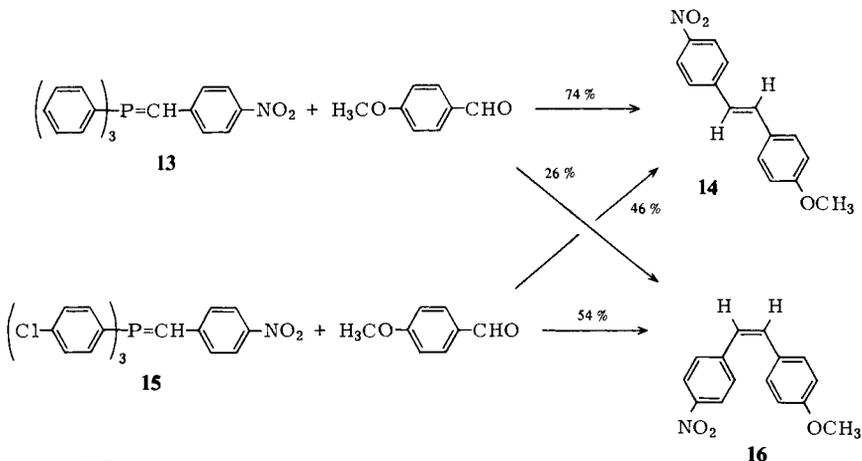
¹⁹⁾ N. D. Epiotis, Angew. Chem. **86**, 825 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 751 (1974).

ruft²⁰⁾, daß die *Woodward-Hoffmann-Regeln*²¹⁾ in ihrer einfachen Form nicht anwendbar sind.

Allerdings hat *Vedejs*^{6a)} für die bevorzugte Bildung der *cis*-Alkene bei *Wittig-Reaktionen* nicht-stabilerter Phosphor-Ylide die $\pi_2 + \pi_2$ -Anordnung der Doppelbindungsorbitale im Übergangszustand **12** vorgeschlagen.



Beruhet das Überwiegen der *trans*-Alkene auf der koplanaren Anordnung der Reaktanden und hängt das Ausmaß der P–O- und C–C-Bindungsbildung in den Übergangszuständen von der Stabilisierung der Ladungen ab, dann sollte mit abnehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Phosphoratom die *trans*-Stereoselektivität sinken, weil in den erst wenig ausgebildeten C–C-Bindungen der Übergangszustände **7** die sterischen Abstoßungen zwischen den Substituenten an den olefinbildenden C-Atomen vergleichsweise klein sind²²⁾. Dieser Effekt kann bei der Umsetzung von **4a–c** mit **5a–e** nicht beobachtet werden, weil die *trans*-Zimtester jeweils mit über 95% im Alkenmisch weit überwiegen^{3, 23)}. Jedoch zeigt die Bildung der Stilbene **14** und **16**, daß der *trans*-Anteil von 74 auf 46% sinkt, wenn das Triphenylphosphoran **13** durch das Tris-(4-chlorphenyl)phosphoran **15** ersetzt wird²⁴⁾.



²⁰⁾ C. Trindle, J. T. Hwang und F. A. Carey, J. Org. Chem. **38**, 2664 (1973).

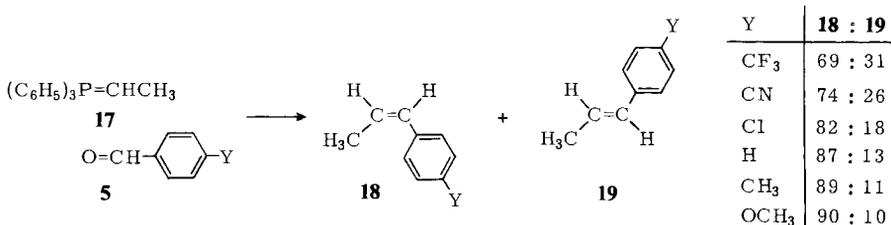
²¹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

²²⁾ W. P. Schneider, Chem. Commun. **1969**, 785, hat die häufig beobachtete *cis*-Stereoselektivität mit ausschließlicher Bildung von P–O-Bindungen in Zwischenstufen analog **10** gedeutet.

²³⁾ Kürzlich hat K. Young (Dissertation, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1976) ein Absinken der *trans*-Zimtester beobachtet, wenn das Phosphor-Ylid **4** in *meta*-Position der Aromaten Methoxygruppen trägt.

²⁴⁾ A. W. Johnson und V. L. Kyllingstad, J. Org. Chem. **31**, 334 (1966).

In analoger Weise erhöhen Substituenten, die die positive Ladung am Aldehydkohlenstoff stabilisieren, den Anteil der *cis*-Alkene im Produktgemisch. So hat Schlosser²⁵⁾ die Zunahme der *cis*-Alkene **18** von 69 auf 90% beobachtet (0°C in Benzol), wenn bei der Umsetzung von **5** mit dem Triphenylphosphor-Ylid **17** der Aldehydschubstituent Y zwischen Y = CF₃ und Y = OCH₃ variiert wird.



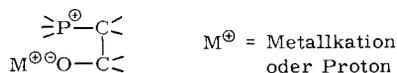
Bei der Umsetzung stabilisierter Phosphor-Ylide wie **4a–c** konnten die Oxaphosphetane bislang nicht direkt nachgewiesen werden. Vermutlich senkt die Bildung der energie günstigen, konjugierten Doppelbindungen in den Zimtestern die Aktivierungsenergie der Vierringöffnung.

C. Schlussfolgerungen

Im Einklang mit der einstufigen Bildung der Oxaphosphetane für *Wittig*-Reaktionen in aprotischen, salzfreien Lösungen stehen folgende Beobachtungen:

1. die sehr negativen Aktivierungsentropien^{3,4)},
2. der NMR-spektroskopische Nachweis von Oxaphosphetanen bei Reaktionen nicht-stabilsierter Phosphor-Ylide⁶⁾,
3. der kleine oder gar inverse Einfluß aprotischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit^{3,4)},
4. die Zunahme der *cis*-Alkene im Produktgemisch mit abnehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Phosphor²⁴⁾ und zunehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Aldehydkohlenstoff²⁵⁾ und
5. der Anstieg der Selektivität bei Erhöhung der Reaktivität der Phosphor-Ylide **4a–c** in den Umsetzungen mit den Aldehyden **5a–e**.

Mit einem Wechsel im Reaktionsmechanismus ist zu rechnen, wenn *Wittig*-Reaktionen in Gegenwart von Protonendonatoren³⁾ oder Salzen durchgeführt werden. Die Stabilisierung der negativen Ladung am Sauerstoff durch zugesetzte Kationen sollte betainartige Zwischenstufen z.B. des Typs **15** begünstigen²⁶⁾.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

²⁵⁾ M. Schlosser und K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708**, 1 (1967).

²⁶⁾ M. Schlosser, H. B. Tuong und C. Tarchini, Chimia **31**, 219 (1977). Die Betainform kann natürlich auch durch wirkungsvolle Delokalisation der Ladungen begünstigt werden.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Tris(4-methoxyphenyl)- (**4a**), Triphenyl- (**4b**) und Tris(4-chlorphenyl)-(ethoxycarbonylmethylen)phosphoran (**4c**) wurden nach Lit.³⁾ synthetisiert. Die Aldehyde **5a**–**e** sind jeweils frisch destilliert bzw. umkristallisiert und Acetonitril erst nach mehrmaligem Erhitzen über P₂O₅ und Fraktionierung über Kaliumcarbonat eingesetzt worden.

Methodik der Konkurrenzkinetischen Messungen: Zur Bestimmung der in den Tab. 1 und 2 zusammengestellten Konkurrenzkonstanten wurden etwa 0.1 mmol der Phosphor-Ylide **4a**, **4b** oder **4c** in 5 ml Acetonitril gelöst, thermostabilisiert und mit 10 ml einer thermostatisierten Acetonitrillösung versetzt, in der ein Gemisch der Aldehyde **5y** und **5c** gelöst war. Je nach Reaktivität der Aldehyde **5y** wurden zu etwa 1 mmol des reaktiveren Aldehyds noch soviel an weniger reaktivem Aldehyd eingewogen, daß ein möglichst kleiner Fehler der gaschromatographischen Analyse der Zimtester entstand. Nach Beendigung der Reaktion (mehrere Stunden bei 20°C, 5–30 min bei 70°C) wurde die Lösung auf etwa 5 ml eingeeengt und das Konzentrationsverhältnis der Zimtester bei 140°C auf einer 15proz. SE-30-Säule von 1 m Länge gaschromatographisch bestimmt. Aus dem Konzentrationsverhältnis der Zimtester und dem der eingewogenen Aldehyde wurden nach Gl. (a) die Konkurrenzkonstanten bestimmt²⁷⁾.

$$\frac{k_{4x, 5y}}{k_{4x, 5c}} = \frac{[\text{substituierter Zimtester}] [5c]}{[\text{unsubstituierter Zimtester}] [5y]} \quad (\text{a})$$

Bei Variation der eingesetzten Aldehyde blieben die Konkurrenzkonstanten innerhalb von ± 8 bis 10% konstant.

Spektroskopische Untersuchungen: Zwischen –10 und +37°C wurden 0.1 M Lösungen von **4a** und **5c** in CDCl₃ vereinigt und alle 30 s die vinylicchen Protonen im ¹H-NMR-Spektrometer (Varian A-60) zusammen mit den aromatischen Protonen registriert. Die beobachteten Signale zeigten keine Polarisierung. Bei Ausführung der gleichen Experimente in der Küvette eines ESR-Spektrometers (Bruker, B-ER-420) waren keine Signale von paramagnetischen Teilchen nachzuweisen.

²⁷⁾ K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.