

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 90<sup>1)</sup>

## Diphenylnitrilimin und substituierte Butadiene; Substituenteneffekte und Geschwindigkeit der Cycloaddition

Werner Fliege<sup>2)</sup>, Rolf Huisgen\*, Winfried Kolbeck<sup>3)</sup>  
und Volkmar Weberndörfer<sup>4)</sup>

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

Eingegangen am 14. Februar 1983

1-Substituierte Butadiene nehmen Diphenylnitrilimin (**2**) nicht an der 1,2-, sondern nur an der 3,4-Doppelbindung auf; aus der regiospezifischen Cycloaddition gehen 5-substituierte 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline hervor. In den relativen Additions-geschwindigkeiten, in Konkurrenzversuchen gemessen, kommt die von sterischen Faktoren befreite, elektronische Fernwirkung des *trans*-1-Substituenten zur Geltung. Im Einklang mit dem störungstheoretischen Modell findet man für die Reaktionen mit dem nucleophil-elektrophilen 1,3-Dipol **2** einen bescheidenen Geschwindigkeitsbereich mit Beschleunigung durch elektronenanziehende und -liefernde Substituenten; das Minimum liegt beim 1-Alkoxybutadien. – 2-Substituierte Butadiene addieren **2** vornehmlich an der 3,4-Doppelbindung; das Ausmaß der 1,2-Anlagerung hängt vom Substituenten ab: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 29%, CH<sub>3</sub>, 20%, Cl 7%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 2.5%.

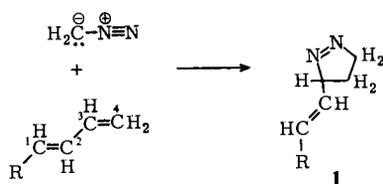
### 1,3-Dipolar Cycloadditions, 90<sup>1)</sup>

#### Diphenylnitrilimine and Substituted Butadienes; Substituent Effects and Rate of Cycloaddition

1-Substituted butadienes accept diphenylnitrilimine (**2**) not at the 1,2- but rather at the 3,4-double bond; the regiospecific cycloaddition furnishes 5-substituted 1,3-diphenyl-2-pyrazolines. The relative addition rates, measured in competition experiments, reveal the long-range electronic effects of the *trans*-1-substituents disentangled from steric effects. In accordance with the MO perturbation model, one finds for the reactions of the nucleophilic-electrophilic 1,3-dipole a modest rate range and an acceleration by electron-attracting and -releasing substituents; alkoxybutadienes constitute the minimum. – 2-Substituted butadienes add diphenylnitrilimine preferentially at the 3,4-double bond. The extent of 1,2-addition depends on the substituent: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 29%, CH<sub>3</sub>, 20%, Cl 7%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 2.5%.

Beindet sich ein Substituent an der dipolarophilen Mehrfachbindung, dann reflektiert die Geschwindigkeitskonstante der Cycloaddition *elektronische und sterische* Substituenten-Effekte. Eine Separierung ist möglich, wenn man mit konstantem Substitutionstyp der dipolarophilen Mehrfachbindung arbeitet und den variablen Substituenten so weit entfernt, daß es nicht zu direkter sterischer Wechselwirkung am Reaktionsort kommt. Ist die „Brücke“ zwischen Substituent und dipolarophiler  $\pi$ -Bindung eine gesättigte Kohlenstoffkette, dann erfaßt man nur den induktiven Substituenten-Effekt, während ein konjugiertes System als Brücke induktive und mesomere Ef-

fekte wirksam werden läßt. Die geforderte Ausschaltung veränderlicher sterischer Wechselwirkungen erfüllen *p*- oder *m*-substituierte Styrole und Phenylacetylene ideal, aber um den Preis einer sehr starken Dämpfung der elektronischen Substituenten-Wirkung durch den eingefügten Benzolkern.



Das Strukturelement des Ethylens bietet eine kürzere Brücke. Es wurde gezeigt, daß 1-substituierte Butadiene Diazomethan ausschließlich an der 3,4-Doppelbindung aufnehmen unter Bildung der Pyrazoline **1**; die Geschwindigkeitskonstanten spiegeln die elektronische Fernwirkung des *trans*-1-Substituenten wider, während die sterischen Verhältnisse an der dipolarophilen 3,4-Doppelbindung gleich bleiben<sup>5)</sup>. Die Substituenten-Wirkung wird dabei von den  $\sigma_p$ -Werten nach Hammett erfaßt. Mit  $\rho = +4.2$  zeigt die Diazomethan-Anlagerung an 1-substituierte Butadiene ein viel besseres „Leitvermögen“ der 1,2-Doppelbindung an<sup>5)</sup>, als es dem Benzolkern in substituierten Styrolen, die  $\rho = +1.3$  aufweisen<sup>6)</sup>, zukommt. Acrylsäure-methylester nimmt Diazomethan  $10^7$ mal rascher auf als Butyl-vinyl-ether<sup>7)</sup>. Das Reaktivitätsverhältnis schrumpft auf 1900, wenn man Butadien-1-carbonsäure-methylester mit 1-Methoxybutadien vergleicht<sup>5)</sup>. Auch die zwischengeschaltete Ethylenbrücke dämpft also noch den Substituenten-Effekt, wenngleich schwächer als der aromatische Kern in den Styrolen.

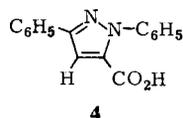
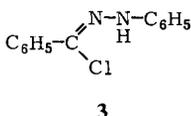
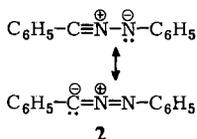
Die analogen Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans sprechen weniger stark auf Substitution im Dipolarophil an als diejenigen des Diazomethans. Butadien-1-carbonester genießt nur noch 140fachen Vorzug vor 1-Methoxybutadien bei der Reaktion mit Diphenyldiazomethan<sup>8)</sup>.

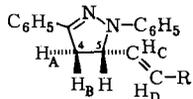
Diazoalkane sind nucleophile 1,3-Dipole; sie gehören dem Typ I der *Sustmannschen* Klassifizierung<sup>9)</sup> an, bei dem im Rahmen des Grenzorbital-Modells die Wechselwirkung des HO(Diazoalkan) mit LU(Dipolarophil) den Ausschlag gibt. Den Sustmann-Typ II stellen die nucleophil-elektrophilen 1,3-Dipole, deren Cycloadditionen von *elektronenliefernden und -anziehenden* Substituenten im Dipolarophil beschleunigt werden. Aus Gründen, die dem Modell inhärent sind, sollten die Cycloadditions-Geschwindigkeiten der 1,3-Dipole des Typs II *schwächer* auf Substituenten-Effekte ansprechen als die des Typs I. Umso wichtiger erscheint es, an einem Beispiel des Typs II die Cycloadditions-Konstanten von sterischen Substituenten-Einflüssen zu befreien. Wir berichten hier von den Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins (**2**) an substituierte Butadiene.

Da Diphenylnitrilimin nicht in Substanz darstellbar ist, muß die direkte Geschwindigkeitsmessung durch den Konkurrenzversuch von Dipolarophilen-Paaren um den in situ erzeugten 1,3-Dipol ersetzt werden. 2-Substituierte Butadiene wurden in die Untersuchung einbezogen, da hier die intramolekulare Konkurrenz der 1,2- und 3,4-Doppelbindung nicht so eindeutig zugunsten der letzteren entschieden wird. Isomerenverhältnis und Additionsrichtung waren gleichermaßen von Interesse.

### A. Addukte 1-substituierter Butadiene

Das Diphenylnitrilimin (**2**) wurde wie üblich durch Dehydrochlorierung des ( $\alpha$ -Chlorbenzyliden)phenylhydrazins (**3**) mit Triethylamin in situ erzeugt. Die Anlagerung an Butadien selbst wurde bereits beschrieben und ergab zu 94% das kristallisierte 2-Pyrazolin **5**<sup>10</sup>; die Stellung des Vinylrestes ging aus der Chloranil-Dehydrierung zu **13** und Permanganat-Oxidation zur bekannten 1,3-Diphenylpyrazol-5-carbonsäure (**4**) hervor. Ein erneuter Versuch mit quantitativer <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des hochvakuumdestillierten Rohprodukts zeigte 96% **5** an, während ein eventuelles regioisomeres 2-Pyrazolin unter der Nachweisgrenze blieb.



	R	
	<b>5</b> H	<b>13</b>
	<b>6</b> CH <sub>3</sub>	<b>14</b>
	<b>7</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>15</b>
	<b>8</b> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>16</b>
	<b>9</b> OCH <sub>3</sub>	
	<b>10</b> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	<b>11</b> OCOCH <sub>3</sub>	
	<b>12</b> N[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	

Die Freisetzung von **2** in Gegenwart von 4 Äquivalenten *trans*-1-Methylbutadien erfolgte in Benzol bei 40°C. Das destillierte Addukt **6** kristallisierte und zeigte nahezu den Rein-Schmelzpunkt; die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit Standard wies auf 98% **6** und Abwesenheit von Isomeren. Auch das Dünnschicht-Chromatogramm – die 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline fluoreszieren blaugrün – ließ kein weiteres Pyrazolin erkennen. Von den vier denkbaren Stellungsisomeren trat also nur eines auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind vor allem die Signale der drei Protonen des Heterocyclus gut aufgelöst (Tab. 1). Darüber hinaus diente die Überführung von **6** in die 5-Carbonsäure **4**, wie oben über das Pyrazol **14** vorgenommen, der strukturellen Klärung. *Chistokletov*<sup>11</sup>) bereitete **6** auf dem gleichen Weg mit 74% Ausbeute.

Auf die gleiche Weise wurden die Diphenylnitrilimin-Addukte **7** – **11** aus fünf weiteren *trans*-1-substituierten Butadienen erhalten. Die Umsetzungen fanden in Gegenwart von Polymerisations-Inhibitoren bei einer 40°C nicht überschreitenden Temperatur statt und ergaben NMR-analytische Ausbeuten von 81 – 98% (Tab. 1). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten gleichen Habitus für die Signale der drei Ringprotonen, deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sehr ähnlich sind. Die besonders gut aufgelösten 4-H<sub>2</sub>-Signale lieferten jeweils drei *J*-Werte, während das Multipllett des 5-H bei tieferem Feld auftritt (Tab. 1). Damit war sichergestellt, daß die Anlagerung des

1,3-Dipols stets an der nichtsubstituierten Doppelbindung in der gleichen Richtung stattfindet. Die Spektren der Rohprodukte boten keinen Anhaltspunkt für das Vorkommen von Stellungsisomeren.

Tab. 1. Cycloaddukte aus Diphenylnitrilimin und substituierten Butadienen; Ausbeuten im präparativen Versuch (und bei NMR-Analyse mit Standard) sowie  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Ringprotonen in  $\text{CDCl}_3$

Formel	R	% Ausb.	$\delta(4\text{-H}_A)$	$\delta(4\text{-H}_B)$	$\delta(5\text{-H})$	$J_{4A,4B}$	$J_{4A,5}$	$J_{4B,5}$
a. <i>trans</i> -1-Substituierte Butadiene								
5	H	94 (96)	2.77	3.28	4.52	-16.8	6.6	11.0
6	$\text{CH}_3$	66 (98)	2.91	3.39	4.65	-16.8	7.0	11.3
7	$\text{C}_6\text{H}_5$	82 (98)	3.02	3.47	4.82	-16.8	6.6	11.3
8	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	78 (86)	2.87	3.36	4.68	-17.2	6.9	11.9
9	$\text{OCH}_3$	65	2.95	3.45	4.61	-17.0	6.5	10.3
10	$\text{OC}_2\text{H}_5$	67 (81)	2.84	3.33	4.60	-17.1	6.2	10.4
11	$\text{OCOCCH}_3$	(91) <sup>a)</sup>	2.84	3.31	4.65	-17.5	6.8	10.6
12	$\text{N}[\text{CH}_2]_4\text{O}$	39	2.95	3.46	4.58	-17.0	6.8	10.6
b. <i>cis</i> -1-Substituierte Butadiene								
17	$\text{CH}_3$	96 (98)	2.65	3.18	4.71	-16.9	7.8	11.2
18	CN	62 (88)	2.97	3.61	5.12	-17.2	7.0	11.3
c. 2-Substituierte Butadiene								
21	$\text{CH}_3$	(95) <sup>b)</sup>	2.89	3.39	4.61	-17.0	7.4	12.4
22	$\text{C}_6\text{H}_5$	52 (86) <sup>b)</sup>	2.90	3.44	5.00	-16.8	6.8	12.0
23	Cl	78 (94) <sup>b)</sup>	3.14	3.38	4.67	-17.2	6.4	11.5
24	$\text{OCH}_3$	76	3.08	3.36	4.51	-17.2	7.4	12.0
25	$\text{OC}_2\text{H}_5$	81 (87) <sup>b)</sup>	3.13	3.43	4.53	-17.2	7.2	11.7

a) Summe des *cis,trans*-Gemischs. — b) Summe der 3,4- und 1,2-Addukte.

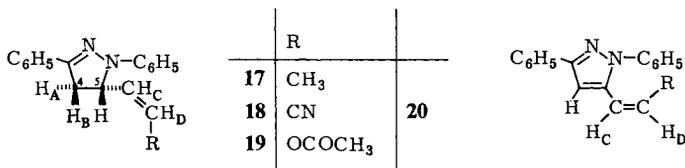
Eines Vorbehalts bedarf dieser Schluß bei der Addition an *trans*-1-Morpholinobutadien. Aus dem nicht destillierbaren Rohprodukt kristallisierten 39% des 3,4-Addukts **12**, das seinen Enamin-Charakter in IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dartut. Hier gelang es nicht, aus der Mutterlauge weitere reine Verbindungen zu isolieren. *Caramella* und *Bianchessi*<sup>12)</sup> erhielten aus 1-(Dimethylamino)butadien und überschüssigem Benzonnitriloxid in vergleichbarem Ausmaß das 1,2- und das 3,4-Addukt, von letzterem ein Folgeprodukt; Hauptprodukt war das Bis-isoxazolin.

In den Signalen der Vinylprotonen  $\text{H}_C$  und  $\text{H}_D$  weisen die Spektren von **5**–**12** erwartungsgemäß die größten Unterschiede auf. Bei beidseitiger Flankierung des Ethylensystems mit gesättigten C-Atomen in **6** findet man  $\delta(\text{H}_C)$  und  $\delta(\text{H}_D)$  um 5.6. Im substituierten Acrylsäureester **8** treten die Vinyl-H bei  $\delta$  6.89 und 5.93 auf, verglichen mit 7.10 und 5.83 für *trans*-Crotonsäure. Im Morpholinoethylen-Abkömmling **12** beträgt  $\delta(\text{H}_C)$  4.43 und  $\delta(\text{H}_D)$  6.03, während *N-trans*-Propenylmorpholin<sup>13)</sup> diese Signale bei 4.34 und 5.82 zeigt. Die *trans*-vinylischen Kopplungskonstanten finden sich bei 17–13 Hz, in guter Übereinstimmung mit berechneten  $^3J_{trans}$ -Werten, die sich auf die Elektronegativität der ethylenischen Substituenten gründen<sup>14)</sup>.

Bei den Addukten **7**, **8** und **11** bot der oxidative Abbau zur Carbonsäure **4** eine chemische Bestätigung. Das 1-Acetoxybutadien wurde als *trans,cis*-Gemisch 61:39 in die

Cycloaddition eingesetzt; in Gegenwart von 3 Äquivalenten des Dipolarophils fielen die *trans,cis*-isomeren Addukte **11** und **19** im Verhältnis 56:44 an. *trans*- und *cis*-1-Acetoxybutadien unterscheiden sich also nur unwesentlich in der dipolarophilen Aktivität.

Es wurden daher auch noch *cis*-1-Methylbutadien und Butadien-*cis*-1-carbonitril in die Untersuchung einbezogen (Tab. 1). Das substituierte Acrylnitril **18** wies eine *cis*-vinylische Kopplung von 10.8 Hz auf; die Dehydrierung zu **20** und dessen Oxidation zu **4** belegte die Konstitution **18**.



Wie kommt es zur monotonen Orientierung bei der Anlagerung des Diphenylnitrilimins an Butadien und dessen 1-substituierte Abkömmlinge? Es sei daran erinnert, daß auch monosubstituierte Ethylene (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CN, OAlkyl) den 1,3-Dipol **2** stets unter Bildung 5-substituierter 2-Pyrazoline aufnehmen<sup>15</sup>. Bei 1,2-disubstituierten Ethylenen zeigt sich allerdings, daß die orientierende Kraft der Substituenten recht verschieden ist. Gegenüber acetylenischen Dipolarophilen beobachtet man weniger strikte Orientierungen; so tritt **2** mit Propiolsäure-methylester zum Pyrazol-5- und -4-carbonester im 78:22-Verhältnis zusammen<sup>16</sup>. Butadien und Styrol als konjugierte Ethylene weisen die gleiche Regiospezifität gegenüber **2** auf.

Warum übertrifft die 3,4-Doppelbindung 1-substituierter Butadiene in der dipolarophilen Aktivität die 1,2-Doppelbindung? Konzertierte Cycloadditionen sprechen stark auf sterische Substituenteneffekte an. Ein Absinken der dipolarophilen Aktivität mit zunehmendem Substitutionsgrad des Ethylens pflegt sich elektronischen Substituentenwirkungen beiderlei Vorzeichens zu überlagern. Bei 1-substituierten Butadienen ist die 3,4-Doppelbindung ein monosubstituiertes, die in 1,2-Stellung dagegen ein disubstituiertes Ethylen.

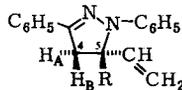
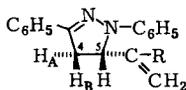
Seit die MO-Störungstheorie eine rationelle Basis für die Interpretation der Orientierungsphänomene bei konzertierten Cycloadditionen bietet, hat sich häufig als *elektro-nisch gesteuert* herausgestellt, was früher allein der *sterischen Behinderung* zugeschrieben wurde. Butadien besitzt in HO und LU an den terminalen C-Atomen größere Atomorbital-Koeffizienten als an den inneren. Des weiteren erscheinen im HO 1-substituierte Butadiene die größten Koeffizienten in 4-Position, gleichgültig ob es sich um konjugierte, elektronenanziehende oder elektronenliefernde Substituenten handelt<sup>17</sup>. Für die ersten beiden Substituentenarten gilt entsprechendes für das Butadien-LU; lediglich mit starken Donorsubstituenten wächst der LU-Koeffizient in 1-Stellung. Diese Kenntnis ist derzeit nur für die qualitative Diskussion von Nutzen, da die MO-Energien und Atomorbitalkoeffizienten des Diphenylnitrilimins leider noch nicht bekannt sind.

## B. Addukte 2-substituierter Butadiene

*Chistokletov*<sup>11</sup>) lagerte bereits **2** an Isopren an und gelangte zu 61% des Addukts **21**; der oxidative Abbau zu 5-Acetyl-1,3-diphenylpyrazol wies die Addition an die

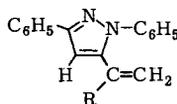
3,4-Doppelbindung nach. In unseren Händen lehrte die quantitative NMR-Analyse des Rohdestillats, daß die beiden Addukte **21** und **26** im 80:20-Verhältnis mit 95% Gesamtausbeute entstanden waren. Die chromatographische Trennung lieferte die beiden kristallisierten Addukte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 3,4-Addukts **21** zeigte den gleichen ABC-Habitus der drei Ringprotonen (Tab. 1) wie die Addukte 1-substituierter Butadiene. Nach Dehydrierung von **21** zu **29** erreichte die Permanganat-Oxidation in siedendem Pyridin die Stufe der Carbonsäure **4**.

	R	
<b>21</b>	CH <sub>3</sub>	<b>26</b>
<b>22</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>27</b>
<b>23</b>	Cl	<b>28</b>
<b>24</b>	OCH <sub>3</sub>	
<b>25</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

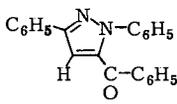


Während die Methylgruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** bei  $\delta$  1.63 zwei Allylkopplungen mit 1.4 und 0.7 Hz betätigt, tritt das Methyl-Singulett des Isomeren **26** bei 1.45, also im Einklang mit der Bindung am gesättigten C-Atom stärker abgeschirmt, auf. Unter den drei Vinylprotonen von **26** ist das  $\alpha$ -H bei  $\delta$  6.29 mit  $J_{cis} = 10.2$  Hz und  $J_{trans} = 17.8$  Hz das stärkst entschirmte. Das AB-Spektrum der beiden 4-H ist bei  $\delta$  3.14 fast zum A<sub>2</sub>-Typ entartet. All dies bestätigt **26** als 1,2-Addukt des Isoprens.

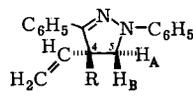
Die Cycloaddition von **2** an 2-Phenylbutadien vollzog sich mit 86% Ausbeute, wobei die 3,4- und 1,2-Doppelbindung im Verhältnis 71:29 beteiligt waren. Das 3,4-Addukt **22** weist die beiden Vinyl- $\beta$ -H bei  $\delta$  5.16 und 5.35 mit  $J_{gem} < 1$  Hz auf, während die drei Protonen am Heteroring das „normale“ ABC-Spektrum bilden. Die Zuordnung von 4-H<sub>A</sub> und 4-H<sub>B</sub> gründet sich bei allen Verbindungen der Tab. 1 auf  $J_{cis} > J_{trans}$ , was früher für 2-Pyrazoline gesichert wurde<sup>18)</sup>. Die Chloranil-Dehydrierung von **22** gab **30**, das von Permanganat zum unabhängig synthetisierten 5-Benzoyl-1,3-diphenylpyrazol (**31**) abgebaut wurde.



**29:** R = CH<sub>3</sub>  
**30:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



**31**



**32:** R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Das Stellungsisomere **27** (1,2-Addukt an 2-Phenylbutadien) verrät im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiederum die unversehrte Vinylgruppe sowie das AB-System der 4-H<sub>2</sub> bei  $\delta$  3.42 und 3.72 mit  $J_{gem} = -16.8$  Hz. Wir sind bisher der Frage nach der Additionsrichtung des 1,3-Dipols an die 1,2-Doppelbindung in **26** und **27** ausgewichen; bei umgekehrter Orientierung sollten Vinyl- und Methyl- bzw. Phenylrest in 4-Position des 2-Pyrazolins **32** erscheinen. Im 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin sind die  $\delta$ -Werte der Ringprotonen (4-H 3.12, 5-H 3.76) verschieden und Substituenteneffekte auf diese chemischen Verschiebungen verhalten sich additiv<sup>18)</sup>. Man kann nun aus den NMR-Daten des Grundkörpers **5** die Substituenten-Inkrementen der Vinylgruppe auf das geminale sowie

das *cis*- und *trans*-vicinale Ringproton herleiten und die chemischen Verschiebungen für **26** und **27** bzw. **32** mit Hilfe des Inkrementensatzes berechnen. Der Vergleich mit den experimentellen  $\delta$ -Werten favorisiert zwar **26** und **27**, ist aber nicht eindeutig. Hier kommt das Verhalten der Chlorverbindung **28** zu Hilfe.

Auch die Reaktion von **2** mit 2-Chlorbutadien erstreckt sich auf beide Doppelbindungen, wobei das 3,4-Addukt **23** und 1,3-Diphenyl-5-vinylpyrazol (**13**) im 93:7-Verhältnis mit Gesamtausbeute von 94% entstanden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem AB-System der beiden Vinylprotonen sowie der oxidative Abbau zu **4** belegen die Formel **23** genügend. In der Mutterlauge ließ sich destillativ das leichter flüchtige Nebenprodukt **13** auf mehr als 50% anreichern und durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem Dehydrierungsprodukt des Butadien-Addukts **5** identifizieren. Da mit der Oxidation zu **4** die 5-Stellung der Vinylgruppe in **13** schon früher dargetan wurde<sup>10</sup>, kann nur das 5,5-disubstituierte 2-Pyrazolin **28** Zwischenstufe für die Bildung von **13** aus Chloropren sein.

Die Isolierung von 1.06 Äquivalenten Triethylammoniumchlorid nach der Umsetzung von **3** und Triethylamin mit Chloropren bei 40°C lehrt, daß die Chlorwasserstoff-Eliminierung schon hier und nicht erst bei der Hochvakuum-Destillation stattfand. Gegen eine HCl-Abspaltung vor der Cycloaddition von **2** spricht die Stabilität des 2-Chlorbutadiens gegen Triethylamin bei 40°C. Außerdem zeigten *Chistokletov* und *Petrov*<sup>19</sup>, daß Vinylacetylen **2** an der ethylenischen und nicht an der acetylenischen Bindung aufnimmt und ein 5-Ethynyl-2-pyrazolin liefert.

Da das 2-Methoxybutadien-Addukt **24** (Tab. 1) keine günstigen Voraussetzungen für die NMR-Produktanalyse der unten beschriebenen Konkurrenzversuche bot, ließen wir auch 2-Ethoxybutadien mit **3** und Triethylamin bei 40°C reagieren. Zu 87% fielen das 3,4-Addukt **25** und das Pyrazol **13** im 97.5:2.5-Verhältnis an. Die IR-Spektren von **24** und **25** wiesen die CC-Valenzschwingung der Enolether auf. Die  $\beta$ -Vinylprotonen bei  $\delta$  3.93 und 4.10 verrieten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie für Enolether die mesomere Elektronenlieferung seitens der Alkoxygruppe; im Propen-Derivat **21** treten diese  $\beta$ -Vinylprotonen-Signale bei  $\delta$  5.0–5.5 auf. Der 2-Anlagerung an die 1,2-Doppelbindung der 2-Alkoxybutadiene folgt die Aromatisierung zu **13** – auch hier nach Anreicherung einwandfrei nachgewiesen – unter Alkohol-Abgabe.

Die Umsetzung mit 2-Methoxybutadien erbrachte das 3,4-Addukt **24** und das 1,2-Produkt **13** im 98:2-Verhältnis. Das 3,4-Addukt **24** wurde inzwischen auch von *Kheruze*, *Chistokletov* und *Petrov*<sup>20</sup> beschrieben und als einziges Produkt zu 86% isoliert. Bemerkenswerterweise lagert sich das stärker elektrophile *C*-Acetyl-*N*-phenylnitrilimin bevorzugt an die 1,2-Doppelbindung des 2-Methoxybutadiens an<sup>20</sup>.

2-Substituierte Butadiene nehmen also an beiden Doppelbindungen **2** derart auf, daß das Diphenylnitrilimin-C-Atom an die terminale CH<sub>2</sub>-Gruppe gebunden wird. Das entspricht dem Verhalten monosubstituierter und 1,1-disubstituierter Ethylene, die bei der 2-Anlagerung stets 5-substituierte 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline ergeben. Auch lassen sich wieder die höheren Atomorbitalkoeffizienten an den endständigen C-Atomen des Butadiens (HO 0.57, LU 0.56), verglichen mit den inneren (HO 0.41, LU 0.42)<sup>21</sup>, ins Feld führen. Der 2-Substituent vergrößert den Koeffizienten an C-1 zusätzlich in HO und LU; lediglich der elektronenliefernde Substituent verursacht im LU eine Verminderung

des 1-Koeffizienten<sup>17)</sup>. Auf der Grundlage des Störungsterms zweiter Ordnung sollten 2-substituierte Butadiene sich bevorzugt an der 1,2-Bindung mit 1,3-Dipolen vereinigen. Das Gegenteil ist der Fall; hierfür wird man sterische Faktoren, die in den genannten Störungsterm nicht eingehen, verantwortlich machen. Die Substituenten-Abhängigkeit des Anteils der 1,2-Addition ist eine Frage der intramolekularen Konkurrenz: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 29%, CH<sub>3</sub> 20%, Cl 7%, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 2.5%, OCH<sub>3</sub> 2%.

### C. Konkurrenzversuche und relative Geschwindigkeitskonstanten

Die früher erarbeitete Aktivitätsskala von Dipolarophilen bediente sich der Konkurrenz von Dipolarophilen-Paaren um Diphenylnitrilimin; die Adduktgemische wurden IR-analysiert<sup>22)</sup>. Das Aufsuchen ungestörter IR-Absorptionen sowie die Notwendigkeit, für jedes Beispiel Eichkurven aufzunehmen, machen diese Analysenmethode schwerfällig. Wir verwendeten hier die Fluorimetrie der substituierten 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline nach vorausgehender dünnenschichtchromatographischer Trennung an Silicagel; als Konkurrenzpartner diente jeweils Crotonsäure-ethylester. Als zweite Methode wurde die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der Adduktgemische herangezogen, die in der Präzision der fluorimetrischen Bestimmung nachsteht, aber bei Zuwägen eines Standards Absolutausbeuten gibt. Die Resultate beider Methoden (Tab. 2) stimmten nicht immer sehr gut überein; wir halten insgesamt die NMR-Analyse für zuverlässiger und weniger fehleranfällig.

Tab. 2. Konkurrenzkonstanten und relative Geschwindigkeitskonstanten (bezogen auf  $k_A = 1.0$  für Crotonsäure-ethylester) substituierter Butadiene bei der Cycloaddition des Diphenylnitrilimins in Benzol bei 40°C; Analysenmethode: N = <sup>1</sup>H-NMR, F = Fluorimetrie, IR = Infrarot

Butadien A	Partner B	Methode	$\bar{k} =$ $k_A/k_B$	s (±)	$k_A$ rel.
Unsubst.	Allylacetat	N	2.92	0.23	1.34
Unsubst.	Ethylcrotonat	F	1.39		1.39
<i>trans</i> -1-CH <sub>3</sub>	Allylacetat	N	1.73	0.031	0.80
<i>trans</i> -1-CH <sub>3</sub>	Ethylcrotonat	F	0.65		0.65
<i>cis</i> -1-CH <sub>3</sub>	Allylacetat	N	1.44	0.077	0.66
<i>trans</i> -1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ethyl-phenylpropiolat	N	10.1	0.35	2.02
<i>trans</i> -1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ethylcrotonat	F	2.21		2.2
<i>trans</i> -1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Allylacetat	N	16.9	0.64	7.8
<i>cis</i> -1-Cyan	Methyl-methacrylat	N	0.551	0.042	9.4
<i>cis</i> -1-Cyan	Norbornen	IR	3.11		9.6
<i>trans</i> -1-OCH <sub>3</sub>	Methylcrotonat	N	0.396	0.091	0.40
<i>trans</i> -1-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Allylacetat	N	1.295	0.060	0.60
1-OCOCH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	Butadien-1-carbonester	N	0.136	0.0076	1.06
<i>trans</i> -1-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sup>b)</sup>	Allylacetat	N	5.43	0.66	2.50
2-CH <sub>3</sub>	Allylacetat	N	2.23	0.10	1.03
2-CH <sub>3</sub>	Ethylcrotonat	F	0.72		0.72
2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ethyl-phenylpropiolat	N	9.22	0.37	1.84
2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ethylcrotonat	F	2.61		2.6
2-Cl	Allylacetat	N	6.51	0.27	3.00
2-Cl	Ethylcrotonat	F	2.71		2.7
2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Allylacetat	N	3.25	0.21	1.50

a) 61% *trans* und 39% *cis*. – b) bei 20°C.

Bei den Versuchen mit NMR-Konzentrationsbestimmung mußte der Konkurrenzpartner des Butadien-Derivats eine Reihe von Bedingungen erfüllen. Die dipolarophilen Aktivitäten der Partner sollen sich um nicht mehr als eine Größenordnung unterscheiden, da sonst die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung leidet. Die Partner dürfen nicht miteinander reagieren, sollen aber in hohen Ausbeuten den 1,3-Dipol **2** aufnehmen. Die leichte Entfernbarkeit der überschüssigen Dipolarophile von den Cycloaddukten und das Vorhandensein mindestens eines ungestörten NMR-Signals niedriger Multiplizität für jedes Addukt sind weitere Bedingungen. Schließlich soll der Anschluß an die früher ermittelten Konkurrenzkonstanten<sup>22)</sup> erlauben, die Butadiene in das Netz der relativen Geschwindigkeits-Konstanten einzubeziehen, die sich auf  $k_{rel} = 1.0$  für Crotonsäure-ethylester gründeten.

Das Butadien-Derivat **A** und das Dipolarophil **B** in bekannten Konzentrationen konkurrierten in Benzol bei 40°C um das aus **3** mit Triethylamin freigesetzte Diphenylnitrilimin; Stickstoff-Atmosphäre und Hydrochinon-Zusatz drängten die Polymerisation der Diene zurück. Nach Entfernen von Triethylammoniumchlorid und Triethylamin wurden die überschüssigen Dipolarophile abdestilliert. Den im Hochvakuum destillierten Cycloaddukten wurde der Standard zugewogen. Erfolgte die Flächenbestimmung der NMR-Signale nach den Richtlinien des Versuchsteils, dann stimmten die Konkurrenzkonstanten aus vier Parallelversuchen meist innerhalb von  $\pm 4\%$  überein.

Aus den mmol-Einwaagen der Partner **A** und **B** und den mmol-Ergebnissen der Cycloaddukte wurden Konkurrenzkonstanten mit folgender Gleichung<sup>23)</sup> errechnet:

$$\kappa = \frac{\log A_o - \log A_e}{\log B_o - \log B_e} = \frac{\log A_o - \log (A_o - A\text{-Addukt})}{\log B_o - \log (B_o - B\text{-Addukt})}$$

Die Konzentrationen von **A**, **B** und Standard wurden so gewählt, daß NMR-Signale vergleichbarer Fläche auftraten. Tab. 2 enthält die  $\kappa$ -Mittelwerte der vier Parallelversuche nebst der Standardabweichung *s*. Die hohe Empfindlichkeit des 1-Morpholinobutadiens und seines **2**-Addukts, das nicht mehr destillierbar ist, belasten den  $\kappa$ - und  $k_A$ -Wert mit größerer Unsicherheit.

## D. Partielle Geschwindigkeitskonstanten und Interpretation

Während die  $k_{rel}$ -Daten den Vergleich mit anderen Dipolarophilen<sup>22)</sup> erleichtern, werden in Tab. 3 die Geschwindigkeitskonstanten auf *eine* Doppelbindung des Butadiens bezogen. Diese partiellen Konstanten  $k_p$  verraten also den Einfluß des Substituenten auf jede der beiden Doppelbindungen.

1,2-Addukte 1-substituierter Butadiene wurden nicht aufgefunden; ihre  $k_p$ -Werte dürften  $< 3\%$  derjenigen der 3,4-Doppelbindung betragen. Wie weit dies auf eine sterische Behinderung der 1,2-Doppelbindung oder auf elektronische Eigenheiten des Butadien-Systems zurückgeht, sei dahingestellt. Es ist bemerkenswert, daß acyclische 1,2-Dialkylethylene im Gegensatz zu 1-Alkenen **2** nicht mehr aufnehmen. Crotonsäureester ist 48mal weniger aktiv als Acrylsäureester und  $\beta$ -Isopropylstyrol steht hinter Styrol 60fach zurück<sup>22)</sup>. Eine sterische Komponente ist zumindest mitbeteiligt.

Acrylsäureester vereinigt sich 350mal rascher als 1-Hepten mit **2**<sup>22)</sup>. In den *trans*-1-substituierten Butadienen mit  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3$  - reagierende Doppelbindung und Substituent sind durch die  $\text{HC}=\text{CH}$ -Brücke getrennt - schrumpft dieses Geschwindigkeitsverhältnis auf 10, einem Dämpfungsfaktor von 35 entsprechend. Allerdings ist das Verhältnis bei den substituierten Ethylenen noch nicht von unterschiedlichen steri-

schen Effekten bereinigt.  $\beta$ -Pyrrolidinostyrol übertrifft  $\beta$ -Isopropylstyrol 210fach bei ähnlicher sterischer Belastung der dipolarophilen Doppelbindung; 1-Morpholinobutadien ist 3.1mal rascher als die 1-Methylverbindung. Der Dämpfungsfaktor 70 ist wohl etwas zu groß, da der Pyrrolidino- den Morpholino-Rest in der Nucleophilie übertrifft und damit der Dien-amin-Wert zu klein herauskommt.

Überstrichen die Geschwindigkeitskonstanten 1-substituierter Butadiene mit *Diazomethan* den Bereich von  $43\,000^5$ , so zeugt die Spanne von 24 (Tab. 3) von der geringeren Auswahlbarkeit des Diphenylnitrilimins. Diese verminderte Selektivität ist ebenso charakteristisch für den nucleophil-elektrophilen 1,3-Dipol (Typ II der Sustmann-Klassifizierung<sup>9)</sup>) wie die Reaktionsbeschleunigung durch die elektronenanziehende Estergruppe *und* die elektronenliefernde Aminfunktion. Das Geschwindigkeitsminimum liegt hier bei den 1-Alkoxybutadienen. In der Reihe der substituierten Ethylene reagiert Butylvinylether 2.3mal rascher als 1-Hepten mit **2**; es ist denkbar, daß ein größerer Raumspruch des Substituenten an der olefinischen Doppelbindung für die Verschiebung des Minimums maßgebend ist.

Tab. 3. Partielle Geschwindigkeitskonstanten ( $k_p$ ) für die Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins an substituierte Butadiene (<sup>1</sup>H-NMR-analytische Konzentrationsbestimmung)

14.0 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CN}$	
11.6 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	4.18    0.30 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$
1.58 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{COCH}_3$	
3.01 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.07    0.68 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}=\text{CH}_2$
	$\approx 1.0$ 1.0 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
1.19 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1.23    0.30 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
0.99 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
0.89 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	2.18    0.056 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\text{CH}_2$
0.58 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	
3.7 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$	

Butadien und Styrol vereinigen sich 10- bzw. 12mal rascher als 1-Hepten mit **2**<sup>22)</sup>. Dies kann man der erhöhten Polarisierbarkeit des konjugierten Systems zuschreiben. Im Rahmen des PMO-Modells verursacht die „Grenzorbital-Kompression“ (verminderter HO-LU-Abstand) bei Konjugation eine Erhöhung der attraktiven Wechselwirkung, die

mit dem Störungsterm zweiter Ordnung beschrieben wird. 1-Phenylbutadien reagiert 3mal rascher als die Butadien-Doppelbindung. Bei diesen Geschwindigkeitsvergleichen vermißt man schmerzlich einen Wert, den des Ethylens selbst, der seinerzeit nicht zugänglich war<sup>22)</sup>.

An der elektronenanziehenden Wirkung von Cyan- und Estergruppe sind mesomerer und induktiver Effekt in unterschiedlichem Ausmaß beteiligt<sup>24)</sup>. Substituenten-Konstanten  $\sigma_{para} = 0.66$  und  $0.45$ <sup>25)</sup> tun den höheren Gesamteffekt der Nitrilgruppe dar. *cis*-1-Cyanbutadien rangiert in Tab. 3 vor Butadien-*trans*-1-carbonester. Vermutlich wäre der Unterschied für *trans*-1-Cyanbutadien noch etwas größer. Der Acetoxy-Gruppe kommt  $\sigma_{para} = 0.31$  zu. 1-Acetoxybutadien fällt im  $k_p$ -Wert der Tab. 3 überraschend stark ab.

Oben wurde gezeigt, daß sich *trans*- und *cis*-1-Acetoxybutadien – dieses liegt als 61:39-Gemisch vor – nur unwesentlich in der Reaktivität gegenüber **2** unterscheiden. Beim Übergang von *trans*- zum *cis*-1-Methylbutadien sinkt der  $k_p$ -Wert um 20% ab, was mit Planaritätsstörung des *cis*-Isomeren zusammenhängen könnte. Der Wert  $k_p = 1.19$  für die *trans*-Methyl-Verbindung begegnet allerdings Bedenken. Muß er für die schwach elektronenliefernde Methylgruppe ( $\sigma_{para} = -0.17$ ) nicht  $<1$  sein? Aus der fluorimetrischen Konkurrenzkonstante (Tab. 2) würde  $k_p = 0.95$  für *trans*-Piperylen resultieren.

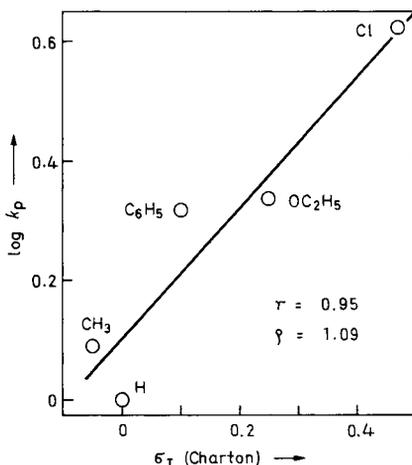


Abb. 1. Korrelation von  $\log k_p$  für die 2-Addition an die 3,4-Doppelbindung 2-substituierter Butadiene mit dem induktiven Substituentenparameter  $\sigma_I$

In den 2-substituierten Butadienen ist der Substituent nicht unmittelbar mit der 3,4-Doppelbindung konjugiert. Die fünf  $\log k_p$ -Werte der 3,4-Doppelbindung (Tab. 3) unterhalten eine annähernd lineare Beziehung zu den induktiven Substituenten-Parametern  $\sigma_I$  von Taft<sup>26)</sup>, die wiederum nahezu übereinstimmen mit  $\sigma_I$ -Werten, die Charton<sup>27)</sup> aus den Aciditätskonstanten substituierter Essigsäuren ableitete (Abb. 1). Aus  $\rho = +1.1$  schließt man, daß die induktive Elektronenanziehung durch den 2-Substituenten die Geschwindigkeit der 2-Anlagerung an die 3,4-Doppelbindung ähnlich steigert wie die Acidität der Essigsäure. Analog wie die  $\sigma_{meta}$ -Werte nach Hammett soll-

te auch die Beziehung des 2-Substituenten zur Butadien-3,4-Doppelbindung – über die 1,2-Doppelbindung existiert eine Kreuzkonjugation – nicht allein von induktiver Wechselwirkung geprägt sein. Die lineare Beziehung der  $k_p$ -Werte zu  $\sigma_{meta}$  (Hammett)<sup>25</sup> zeigt  $\rho = 1.33$  bei einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0.93$ .

Sämtliche  $k_p$ -Werte der 1,2-Doppelbindung 2-substituierter Butadiene (Tab. 3) sind  $< 1$ . Dies ist ein beredtes Zeugnis für das Wirken sterischer Effekte. Die 1,2-Doppelbindung entspricht einem 1,1-disubstituierten Ethylen, wobei der zweite Substituent die elektronisch aktivierende Vinylgruppe ist. Die auf Crotonsäureester bezogenen  $k_{rel}$ -Werte betragen für Styrol 1.6, für  $\alpha$ -Vinylstyrol (1,2-Doppelbindung des 2-Phenylbutadiens) dagegen nur 0.25. Überlagert ist der elektronische Substituenten-Effekt, der ein kräftiges Minimum bei der Ethergruppe auslöst. Die  $k_p$ -Werte von 2-Chlor- und 2-Methylbutadien sind gleich (0.30). In vielen Testen entfalten  $\text{CH}_3$  und  $\text{Cl}$  ähnliche sterische Wirkungen<sup>28</sup>. Angesichts der Beschleunigung der 3,4-Addition an Chloropren durch den induktiven Effekt des Chlors muß man annehmen, daß dieser an der 1,2-Doppelbindung durch die mesomere Elektronenlieferung teilkompensiert wird.

Warum nimmt die 1,2-Doppelbindung 2-substituierter Butadiene Diphenylnitrilimin auf, während diejenige an die 1,2-Doppelbindung der 1-substituierten nicht zum Zug kommt? Im einen Fall haben wir es mit einem 1,1- und im anderen mit einem 1,2-disubstituierten Ethylen zu tun. Ein großes Faktenmaterial überzeugt von der höheren dipolarophilen Aktivität der ersteren. Methacrylsäureester nimmt rascher 1,3-Dipole auf als Crotonsäureester um folgende Faktoren: Diphenylnitrilimin<sup>22</sup> 17, Benzonitriloxid<sup>29</sup> 44, *N*-Methyl-*C*-phenylnitron<sup>30</sup> 4, Diazomethan<sup>7</sup> 10, Diphenyldiazomethan<sup>8</sup> 21. Die MO-Störungstheorie bietet den Schlüssel: 1,1-Disubstitution löst höhere Atomorbitalkoeffizienten (in 2-Stellung) aus als 1,2-Disubstitution; ob und wie weit dabei sterische Faktoren eine Rolle spielen, ist unklar. Da 2-substituierte Butadiene die höchsten Atomorbital-Koeffizienten in 1-Stellung besitzen, belegt der Vorzug der 3,4- vor der 1,2-Addition eindrucksvoll die Wirksamkeit sterischer Effekte.

Wir haben die Butadiene als Ethylene betrachtet, in deren Reaktivität eine von sterischen Faktoren bereinigte Fernwirkung von Substituenten zum Ausdruck kommt. Das PMO-Modell deutet eine Grenze an. Butadien besitzt ein um 1.5 eV niedrigeres Ionisationspotential als Ethylen; man befindet sich an einer anderen Stelle der paraboloiden Reaktivitätsfunktion<sup>9</sup>. Wir dürfen daher aus der Inkonstanz des oben definierten „Dämpfungsfaktors“ beim Vergleich 1-substituierter Butadiene und Ethylene keine quantitativen Schlüsse auf die Größe sterischer Behinderung in den letzteren ziehen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir bestens für die Förderung. An der Messung der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren beteiligte sich Herr *H. Huber* dankenswerterweise. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* gilt unser Dank für die Erledigung der Mikroanalysen. Herrn Dipl.-Chem. *J. Finke* sei für einige ergänzende Arbeiten aufrichtig gedankt.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Modell III der Firma Leitz aufgenommen, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Gerät Varian A60. Für alle NMR-Spektren diente  $\text{CDCl}_3$  als Solvens und Tetramethylsilan als innerer Standard. Die Auswertung erfolgte nach erster Ordnung, wenn nicht anders vermerkt (AB usw.). Die NMR-Daten der Tab. 1 werden in der Versuchsbeschreibung nicht wiederholt; die  $\delta$ - und  $J$ -Werte der ABX-Spektren der Ringprotonen (Tab. 1) wurden mit Hilfe der Subspektren-Analyse ermittelt.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Temperaturen der Hochvak.-Destillationen wurden im Bad gemessen. Das als Lösungsmittel verwendete Benzol passierte eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), wurde destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt.

### Dipolarophile

*trans-1-Methoxybutadien* wurde durch Methanol-Eliminierung aus 1,1,3-Trimethoxybutan<sup>31)</sup> gewonnen. Die Kontaktpyrolyse bei 300°C<sup>32)</sup> führte zu *cis,trans*-Gemischen neben schwer abtrennbaren Verunreinigungen. Wir fanden 2tägiges Erhitzen von 96 g Trimethoxypropan mit 2 g eines Katalysators, der aus 2 Teilen Aktivkohle und 1 Teil prim. Ammoniumphosphat bereitet wurde, im 150°C-Bad zufriedenstellend<sup>33)</sup>; dabei destillierte über eine Vigreux-Kolonne langsam das Azeotrop aus Methanol und Methoxybutadien. Nach Auswaschen des Methanols mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat destillierte man über eine Kolonne; Sdp. 88–89°C, Ausb. 36%. Analog stellte man *trans-1-Ethoxybutadien* dar.

*1-Acetoxybutadien*<sup>34)</sup>; bei 50–52°C/35 Torr ging ein Isomerengemisch über, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum *cis:trans* = 39:61 enthielt. In  $\text{CDCl}_3$  treten die  $\text{CH}_3$ -Singulets bei  $\delta$  2.04 und 2.08 auf.

*1-Cyanbutadien* (*cis:trans* = 93:7) und *Chloropren* (2-Chlorbutadien) waren Präparate der Knapsack AG, Ladenburg.

### Cycloadditionen an 1-substituierte Butadiene

*1,3-Diphenyl-5-(trans-1-propenyl)-2-pyrazolin* (**6**): 1.160 g (5.03 mmol) ( $\alpha$ -Chlorbenzyliden)phenylhydrazin (**3**) und 1.36 g (20.0 mmol) *trans-Piperylen* wurden in 15 ml absol. Benzol gelöst und nach Zusatz von 1.50 ml (10.8 mmol) Triethylamin im verschlossenen Kolben unter Stickstoff 48 h im 40°C-Bad aufbewahrt. Nach Absaugen von 695 mg (100%) Triethylammoniumchlorid befreite man von Flüchtigem bei 12 Torr, nahm in 50 ml Benzol auf, wusch mit 2mal 20 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, verjagte das Solvens i. Vak. und destillierte bei 175–190°C/0.001 Torr 1.338 g (roh 101%) orangefarbenen Öls, das in einigen h durchkristallisierte und Schmp. 67.5–68.5°C zeigte. Umkristallisieren aus Methanol gab zu 66% blaßgelbe, stark blaugrün fluoreszierende Nadeln, Schmp. 68–69°C (64–65°C<sup>11)</sup>). – IR (KBr): 1495, 1593, 1503 (immer nach fallender Intensität geordnet) st, 1552 schw ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringschwingungen und C=N); 1389 st, 1324 m; 962 m (*trans*-CH=CH-Wagging); 757, 742, 689  $\text{cm}^{-1}$  st (aromat. CH-Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  (Tab. 1):  $\delta$  = 1.67 (m,  $^3J + ^4J$  im ABX<sub>3</sub>-Spektrum = 4.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 5.2–6.1 (m, 2 Vinyl-H), 6.6–7.9 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (262.3) Ber. C 82.40 H 6.92 N 10.68 Gef. C 82.51 H 6.80 N 10.62

Für die quantitative NMR-Analyse löste man 283.6 mg des geschmolzenen Rohdestillats und 19.87 mg 3-*tert*-Butyl-2-isoxazolin-5-carbonsäure-methylester<sup>35)</sup> als Standard in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$ ; Planimetrie der 5fach gedehnten Signale (s. unten) des  $\text{CH}_3$ -Pseudodoublets bei  $\delta$  1.67 und des  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Singulets ( $\delta$  1.23) ergab 4.95 mmol **6** (98% des 3-Einsatzes und 97% des Destillats).

*Überführung in 1,3-Diphenylpyrazol-5-carbonsäure* (**4**): 525 mg (2.00 mmol) **6** wurden mit 651 mg (2.65 mmol) *Chloranil* in 15 ml Xylol 8 h rückflußgekocht. Man wusch mit 2 N NaOH, bis

der Auszug nicht mehr violett war, dann mit Wasser, entfernte das Solvens und destillierte bei 150–170°C/0.01 Torr aus dem Mikrokölbchen 483 mg (93%) **14** als fast farbloses Öl, das nicht kristallisierte. Man löste in 10 ml reinem Pyridin und versetzte in der Siedehitze mit gepulvertem *Kaliumpermanganat*, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach Zusatz von Wasser reduzierte man das  $MnO_2$  mit  $SO_2$ , schüttelte mit Ether aus, entzog **4** der etherischen Phase mit 2 N NaOH und gewann durch Ansäuern 334 mg (77%) Carbonsäure **4**, die nach Umlösen aus wäfr. Methanol Zers.-P. 227–229°C aufwies und in der Mischprobe sowie im IR-Spektrum mit einem authent. Präparat (Zers.-P. 228–229°C)<sup>10</sup> übereinstimmte. – IR (KBr): 3070–2500 st, gegliedert (O–H); 1698 st, breit (C=O); 1450, 1500 st, 1550, 1595 m ( $C_6H_5$ - und Pyrazol-Ringschwingungen); 1297, 1255 st (C–O); 786 st (Pyrazol-CH-Wagging); 758, 691  $cm^{-1}$  st ( $C_6H_5$ -Wagging).

*1,3-Diphenyl-5-(trans-styryl)-2-pyrazolin (7)*: Der Lösung von 3.00 g (13.0 mmol) **3**, 6.00 g (46.1 mmol) *trans-1-Phenylbutadien*<sup>36</sup> und 20 mg *N*-Phenyl-2-naphthylamin (Polymerisations-Inhibitor) in 30 ml Benzol tropfte man bei Raumtemp. 3.0 ml (21.5 mmol) Triethylamin zu, wobei nach 1 min die Abscheidung des Hydrochlorids begann. Nach 48 h bei 40°C arbeitete man wie oben auf und gewann bei 200–230°C/0.001 Torr 4.41 g hellgelbes zähes Öl, das beim Anreiben mit Ethanol kristallisierte: 3.47 g (82%) **7** mit Schmp. 125.5–127°C; die aus Ethanol umgelösten gelbgrünstichigen Nadeln schmolzen bei 127–128°C. – IR (KBr): 1645 schw (C=C); 1496, 1597 st, 1560 schw ( $C_6H_5$ -Ringbanden und C=N); 1451, 1388, 1318, 1282 m; 973 m (*trans*-CH=CH-Wagging); 750, 691, 759  $cm^{-1}$  st ( $C_6H_5$ -Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1):  $\delta$  = 6.22 und 6.58 (AB-Spektrum mit zusätzlichen Kopplungen,  $J_{C,D}$  = 16 Hz,  $J_{5,C}$  = 7.2 Hz,  $J_{5,D}$  = 0.9 Hz, vinyliche  $H_C$  und  $H_D$ ), 7.1–7.8 (m, 3  $C_6H_5$ ).

$C_{23}H_{20}N_2$  (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 84.81 H 6.15 N 8.72

Die quantitative NMR-Analyse einer Probe des Rohdestillats gründete sich auf die Fläche der 4- $H_2$ -Signale (2 dd  $\delta$  2.75–3.75), verglichen mit dem Methyl-Singulett des Acetophenons ( $\delta$  2.44); 12.7 mmol **7** entsprechen 98% Ausb. und einem 94proz. Gehalt des Rohdestillats.

*Oxidativer Abbau von 7*: 1.00 g **7** wurden mit 1.2 Äquivv. Chloranil in 10 ml Xylol 1 h rückflußgekocht. Nach Ausschütteln mit Natronlauge und Entfernen des Solvens kristallisierten aus Methanol 898 mg (90%) *1,3-Diphenyl-5-(trans-styryl)pyrazol (15)* in farblosen Spießen, Schmp. 144–145°C (Acetonitril).

$C_{23}H_{18}N_2$  (322.4) Ber. C 85.68 H 5.63 N 8.69 Gef. C 86.00 H 5.78 N 8.82

200 mg **15** wurden in 20 ml stabilem Aceton bei Raumtemp. unter Rühren portionsweise mit  $KMnO_4$  versetzt, bis die Farbe 15 min bestehen blieb. Nach Zusatz von 30 ml Wasser wurde mit  $SO_2$  reduziert, das Aceton entfernt und mit Ether ausgeschüttelt. Aus dem Etherextrakt gewann man mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Ansäuern 121 mg (84%) **4**, Zers.-P. 227–229°C.

*trans-3-(1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-5-yl)acrylsäure-methylester (8)*: 2.42 g (21.6 mmol) *Butadien-trans-1-carbonsäure-methylester*<sup>37</sup> ließ man mit 10.8 mmol **3** und 21.5 mmol Triethylamin in 50 ml Benzol unter Zusatz von 50 mg *N*-Phenyl-2-naphthylamin 24 h unter  $N_2$  bei 40°C reagieren; 99% Triethylammoniumchlorid. Die übliche Aufarbeitung mit Destillation bei 180–210°C/0.001 Torr erbrachte 3.14 g hellgelbes Öl, dessen quantitative NMR-Analyse ( $\delta$  5.93) mit Acetophenon als Standard 86% **8** und einen 91proz. Gehalt des Destillats anzeigte. Anreiben mit Methanol gab 2.56 g (78%) **8** in blaßgelben Nadeln, Schmp. 112–113°C (Methanol); keine Fluoreszenz. – IR (KBr): 1720  $cm^{-1}$  st (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1):  $\delta$  = 3.61 (s,  $OCH_3$ ), 5.93 (d, A-Teil eines AB-Spektrums,  $J_{C,D}$  = 15.8 Hz, leicht verbreitert durch Allylkopplung, vinylishes  $H_D$ ), 6.89 (dd, teilverdeckt durch  $C_6H_5$ -Signale, B-Teil, zusätzlich gekoppelt mit  $J_{5,C}$  = 6.3 Hz, Vinyl- $H_C$ ), 6.6–7.45 (m, 2  $C_6H_5$ ).

$C_{19}H_{18}N_2O_2$  (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.71 H 6.05 N 9.33

**Oxidativer Abbau von 8:** Die Dehydrierung mit Chloranil lieferte 62% *trans*-3-(1,3-Diphenyl-pyrazol-5-yl)acrylsäure-methylester (**16**) in farblosen Nadeln mit Schmp. 112–114°C. Deren KMnO<sub>4</sub>-Oxidation in Pyridin führte zu 68% **4**.

**5-(trans-2-Methoxyvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (9):** 8.67 mmol **3** wurden mit 17.2 mmol *trans*-1-Methoxybutadien, 14.5 mmol Triethylamin und 20 mg *N*-Phenyl-2-naphthylamin in 69 ml Benzol unter N<sub>2</sub> bei Raumtemp. aufbewahrt; nach 4 d wurden 997 mg (84%) Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Die übliche Aufarbeitung gab nach Abdestillieren des überschüssigen Dipolarophils einen öligen braunen Rückstand, der aus Methanol kristallisierte: 1.56 g (65%) blaßgelbes **9**, Schmp. 70–71.5°C. – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1): δ = 3.44 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.3–7.0 (m, teilweise verdeckt von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Signalen, 2 Vinyl-H, J<sub>C,D</sub> = 12 Hz), 6.3–7.85 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (278.3) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.07 Gef. C 77.61 H 6.64 N 10.10

**5-(trans-2-Ethoxyvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (10):** Aus der Lösung von 10.0 mmol **3**, 40 mmol *trans*-1-Ethoxybutadien und 29 mmol Triethylamin in 30 ml Benzol schied sich in 48 h unter N<sub>2</sub> bei 40°C 1.37 g (100%) Triethylammoniumchlorid ab. Nach Aufarbeitung wie oben gingen bei 195–210°C/0.001 Torr 2.65 g orangefarbenes Öl über; die quantitative NMR-Analyse mit Acetophenon wies darin über die Fläche des CH<sub>3</sub>-Triplets (δ 1.13) 8.13 mmol (81%) **10** nach; das Destillat war 89proz. an **10**. Aus der ethanolischen Lösung von 2.50 g Destillat kristallisierten 1.83 g (67%) **10** mit Schmp. 76–78°C; aus Ethanol umgelöst, farblose Nadeln, Schmp. 78–79°C. – IR (KBr): 1644 st (Enolether-C=C); 1597, 1495, 1504, 1478 st, 1556 schw (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen und C=N); 1373, 1327 st; 1173, 1188, 1118, 1105 st (C–O); 943 m (*trans*-CH=CH-Wagging); 749, 686 cm<sup>-1</sup> st, breit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1): δ = 1.13 (t, J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.55 (q, OCH<sub>2</sub>), 4.27–4.93 (m, Vinyl-H<sub>C</sub> und 5-H), 6.41 (d, J = 12.0 Hz, Vinyl-H<sub>D</sub>), 6.6–7.6 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.90 N 9.58 Gef. C 78.29 H 6.93 N 9.55

**5-(trans- und cis-2-Acetoxyvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (11 und 19):** 10.0 mmol **3**, 30.0 mmol *trans*-1-Acetoxybutadien (*trans*:*cis* = 61:39) und 29 mmol Triethylamin wurden in 30 ml Benzol, kaltgesättigt mit Hydrochinon, 48 h bei 40°C umgesetzt; 1.37 g (100%) Triethylammoniumchlorid. Nach Ausschütteln mit Wasser, 0.5 N NaOH und wieder Wasser wurde vom Flüchtigen bei 12 Torr befreit. Bei 190–200°C/0.001 Torr gingen 2.85 g gelben Öls über. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt Methyl-Singulets bei δ 1.91 und 2.06 im Verhältnis 56:44; dem Hauptprodukt wird die *trans*-Konfiguration zugeschrieben. Der Flächenvergleich mit dem zugewogenen Standard zeigte 9.11 mmol (91%) Addukt an. Eine 2mal redestillierte Probe (blaßgelbes Öl) wurde analysiert.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.41 H 5.87 N 9.13

**Oxidativer Abbau:** Die Chloranil-Dehydrierung des Adduktgemischs gab 82% des destillierten Pyrazol-Derivats, das mit KMnO<sub>4</sub> in Pyridin zu **4** (35%) abgebaut wurde; Mischprobe und IR-Vergleich.

**5-(trans-2-Morpholinovinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (12):** 8.67 mmol **3** wurden mit 18.0 mmol frisch destilliertem *trans*-1-Morpholinobutadien<sup>38)</sup> und 22 mmol Triethylamin in 50 ml Benzol unter N<sub>2</sub> 30 h bei Raumtemp. aufbewahrt; 1.14 g (94%) Triethylammoniumchlorid. Nach Waschen mit Wasser entfernte man das Benzol, worauf der Rückstand aus Ether (peroxidfrei) kristallisierte: 1.12 g (39%) gelbes Pulver, Schmp. 120–124°C (Ether). Das Addukt ist labil und zersetzte sich bei der Hochvak.-Destillation; die methanolische Lösung färbt sich an der Luft dunkel. – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1): δ = 2.70 und 3.62 (AA'BB'-Spektrum, 2mal N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O), 4.43 (dd, J<sub>C,D</sub> = 13.1 Hz, J<sub>5,C</sub> = 8.0 Hz, Vinyl-H<sub>C</sub>), 6.03 (d, J<sub>C,D</sub> = 13.1 Hz, Vinyl-H<sub>D</sub>), 6.6–7.9 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O (333.4) Ber. C 75.64 H 6.95 N 12.60 Gef. C 75.98 H 6.96 N 12.44

*1,3-Diphenyl-5-(cis-1-propenyl)-2-pyrazolin (17)*: Die Umsetzung von 10.0 mmol **3** mit 4 Äquivv. *cis-1-Methylbutadien* wurde, wie für das *trans*-Isomere beschrieben, ausgeführt. Bei 180–195°C/0.001 Torr destillierten 2.58 g gelben Öls, das kristallin erstarrte, Schmp. 81–83°C. Die NMR-Analyse ( $\text{CH}_3\text{-d}$  bei  $\delta$  1.65) mit Standard – zur Probenahme wurde erneut geschmolzen – zeigte 9.82 mmol **17** an. 2.00 g Rohaddukt ergaben aus Ethanol 1.88 g (96%) blaßgelbe rhombische Tafeln, Schmp. 84.5–85.5°C. – IR (KBr): 1649 schw (C=C); 1599, 1494, 1504, 1590 st, 1561 schw ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringschwingungen und C=N); 1387, 1322, 1127 st; 750, 691, 762 st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging); 721  $\text{cm}^{-1}$  m (*cis*-CH=CH-Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  (Tab. 1):  $\delta$  = 1.65 (Pseudo-d,  $\text{X}_3$ -Teil eines  $\text{ABX}_3$ ,  $^3J + ^4J = 5.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 5.13–5.77 (m, 2 Vinyl-H), 6.52–7.7 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (262.3) Ber. C 82.40 H 6.92 N 10.68 Gef. C 82.73 H 6.98 N 10.59

*5-(cis-2-Cyanvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (18)*: 2.00 g (8.67 mmol) **3** wurden in 25 g (316 mmol) *cis-1-Cyanbutadien* (7% *trans*-Gehalt) gelöst, mit 30 mg *N*-Phenyl-2-naphthylamin und 14 mmol Triethylamin versetzt und 24 h unter  $\text{N}_2$  bei Raumtemp. aufbewahrt. Man befreite bei 100°C/12 Torr von Flüchtigem, nahm in Benzol auf, saugte von 1.20 g (100%) Triethylammoniumchlorid ab und dampfte im Rotationsverdampfer ein. Das bei 185–215°C/0.003 Torr übergehende zähe Öl kristallisierte aus Methanol: 1.48 g (62%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 100–102°C; Rein-Schmp. 104–105°C (Methanol). Wie bei **8** trat auch hier weder im Kristall noch in Lösung die Fluoreszenz auf, die sonst für 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline typisch ist. – IR (KBr): 2220 schw (C $\equiv$ N); 1621 schw (C=C); 1501, 1600, 1510 st, 1565 schw ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringschwingungen, C=N); 748, 757, 688 st, 771  $\text{cm}^{-1}$  m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ - und *cis*-CH=CH-Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  (Tab. 1):  $\delta$  = 5.43 (A-Teil eines AB,  $J_{\text{C,D}} = 10.8$  Hz,  $\text{H}_\text{D}$ ), 6.49 (dd, B-Teil, zusätzlich aufgespalten mit  $J_{\text{S,C}} = 9.0$  Hz,  $\text{H}_\text{C}$ ), 6.73–7.85 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (273.3) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.38 Gef. C 79.38 H 5.47 N 15.24

Im eigens durchgeführten Versuch ergab die quantitative NMR-Analyse mit Standard, auf die Fläche des Vinyl- $\alpha$ -H (dd  $\delta$  6.49) gegründet, 88% **18**.

*Oxidativer Abbau*: 500 mg (1.83 mmol) **18** wurden mit 500 mg (2.03 mmol) Chloranil in 10 ml Xylol 3 h gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte 460 mg (93%) *5-(cis-2-Cyanvinyl)-1,3-diphenylpyrazol (20)* in derben farblosen Spießeln, Schmp. 116–117°C (Methanol). – IR (KBr): 2203 schw (C $\equiv$ N); 1606 m (C=C); 1496, 1439, 1595, 1458 m, 1535 schw ( $\text{C}_6\text{H}_5$ - und Pyrazol-Ringschwingungen); 808 st (Pyrazol-CH-Wagging?); 766 mit Schultern bei 773 und 752, 691 st, breit ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging); 715  $\text{cm}^{-1}$  schw (*cis*-CH=CH-Wagging?).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (271.3) Ber. C 79.68 H 4.83 N 15.49 Gef. C 79.61 H 4.79 N 15.65

Die Oxidation von **20** mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton erbrachte 65% **4**, Zers.-P. 225–227°C (wäßr. Methanol); Mischprobe.

### Cycloadditionen an 2-substituierte Butadiene

*5-Isopropenyl-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (21) und 5-Methyl-1,3-diphenyl-5-vinyl-2-pyrazolin (26)*: 925 mg (4.01 mmol) **3**, 1.36 g (20 mmol) *Isopren* (stabilisiert mit *N*-Phenyl-2-naphthylamin) und 1.5 ml (10.8 mmol) Triethylamin vereinigte man in 12 ml Benzol und erwärmte 48 h unter  $\text{N}_2$  auf 40°C. Die für **6** beschriebene Aufarbeitung mit Destillation bei 170–180°C/0.001 Torr erbrachte 1.005 g (96% roh) orangefarbenen Öls, das durchkristallisierte und Schmp. 100–106°C nach vorherigem Sintern zeigte. Umlösen aus Cyclohexan gab **21** mit Schmp. 111–113°C, dem noch eine Verunreinigung hartnäckig anhaftete. Diese wurde durch Chromatographie an 200 Teilen bei 180–190°C entgastem neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) und Elution mit Benzol entfernt. Aus Methanol kam **21** in farblosen, bläulich schimmernden Blättchen vom Schmp. 117–118°C (113–114°C<sup>11</sup>). – IR (KBr): 1650 schw (C=C); 1501, 1596 st,

1557 schw ( $C_6H_5$ -Ringschwingungen und  $C=N$ ); 1319, 1370, 1117, 1105, 914 st; 876 st ( $C=CH_2$ -Wagging); 748, 688  $cm^{-1}$  st ( $C_6H_5$ -Wagging). –  $^1H$ -NMR (Tab. 1):  $\delta = 1.63$  (dd,  $^4J = 1.4$  und  $0.7$  Hz,  $CH_3$ ), 4.61 (dd,  $J_{5,4A} = 7.4$  Hz,  $J_{5,4B} = 12.4$  Hz, 5-H), 4.85 (m, 5 Signale sichtbar, erstes Vinyl-H), 5.00 (Quintuplett,  $^4J = 0.7$  Hz, zweites Vinyl-H), 6.6–7.8 (m, 2  $C_6H_5$ ).

$C_{18}H_{18}N_2$  (262.3) Ber. C 82.40 H 6.92 N 10.68 Gef. C 82.25 H 6.86 N 10.84

Den Rückstand der vereinigten Mutterlaugen von **21** chromatographierte man an 700 g neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) und eluierte unter Kontrolle der UV-Fluoreszenz mit Cyclohexan. Aus der langsam wandernden Fraktion gewann man **26** durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Methanol, Schmp. 56–58 °C. Die Verbindung ist sehr empfindlich; die Lösungen färben sich dunkel. – IR (KBr): 1645 schw ( $C=C$ ); 1497, 1598 st, 1561 schw ( $C_6H_5$ -Ringschwingungen und  $C=N$ ); 926 m (Vinyl-Wagging); 692, 761, 748  $cm^{-1}$  st ( $C_6H_5$ -Wagging). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.45$  (s, 5- $CH_3$ ), 3.14 und 3.15 (AB, äußere Signale verschwinden im Rauschen, 4- $H_A$  und 4- $H_B$ ), 6.29 (dd,  $J_{cis} = 10.2$  Hz,  $J_{trans} = 17.8$  Hz, Vinyl- $\alpha$ -H), 5.05–5.5 (m, 2 Vinyl- $\beta$ -H), 6.65–7.9 (m, 2  $C_6H_5$ ).

Gef. C 82.63 H 6.79 N 10.44

*Isomerenverhältnis:* a) Die quantitative NMR-Analyse von 354.0 mg des geschmolzenen Rohdestillats mit Standard bediente sich der Planimetrie der Methyl-Signale und ergab 3.035 mmol (76%) **21** und 0.776 mmol (19%) **26**, einem 99.5proz. Gehalt des Rohdestillats entsprechend. b) 126.3 mg Rohaddukt wurden in 2 ml Schwefelkohlenstoff IR-analysiert; die Extinktionen der Doppelbande bei 870 und 895  $cm^{-1}$  für **21** und der Absorption bei 918  $cm^{-1}$  für **26** stimmten überein mit der Lösung von 63.4 mg **21** und 24.8 mg **26**. Dies zeigt ein Isomerenverhältnis von 72:28 bei 69% Gesamtausb. an. c) Die fluorimetrische Bestimmung im Anschluß an die dünn-schichtchromatographische Trennung (s. unten) erbrachte 72.5:27.5. Den Methoden b) und c) lag ein Rohaddukt zugrunde, das durch Reaktion in siedendem Benzol gewonnen wurde. Wir halten alle drei Analysenmethoden für zuverlässig; vertrauen aber dem 80:20-Verhältnis, das nach a) mit einem unter schonenden Bedingungen hergestellten und mit 96% Ausb. anfallenden Präparat von **21** + **26** ermittelt wurde.

*Oxidativer Abbau von 21:* 1.00 mmol **21** wurde mit 1.20 mmol Chloranil in 10 ml Trichlorbenzol 1 h rückflußgekocht. Die übliche Aufarbeitung mit Destillation bei 150–160 °C/0.005 Torr ergab das Pyrazol **29** als hellbraunes Öl, das mit  $KMnO_4$  in Pyridin zu 20% **4**, Zers.-P. 227–229 °C (Mischprobe), oxidiert wurde.

*1,3-Diphenyl-5-(1-phenylvinyl)-2-pyrazolin (22) und 1,3,5-Triphenyl-5-vinyl-2-pyrazolin (27):* 5.00 g (21.7 mmol) **3** reagierten mit 5.00 g (38.4 mmol) 2-Phenylbutadien<sup>39</sup> und 3.0 ml (21.5 mmol) Triethylamin in 70 ml Benzol unter  $N_2$  48 h bei Raumtemp.; 2.99 g (100%) Triethylammoniumchlorid. Im Anschluß an die übliche Aufarbeitung gingen bei 200–220 °C/0.001 Torr 6.47 g (roh 92%) gelbes, fluoreszierendes Öl über. Bei der quantitativen NMR-Analyse mit 4-Nitrobenzaldehyd als Standard ( $\delta$  10.33) in  $CDCl_3$  zeigte die Fläche des dd für 4- $H_A$  bei  $\delta$  2.90 13.2 mmol (61%) **22** und diejenige des AB-Spektrums von 4- $H_2$  ( $\delta$  3.21–3.91) 5.38 mmol (25%) **27** an. Da Anreiben mit Ethanol zu einem bei 102–115 °C schmelzenden Kristallgemisch führte, wurden 3.50 g des Rohdestillats an 800 g neutralem  $Al_2O_3$  (Akt.-Stufe II) säulenchromatographiert, wobei mit Benzol/Cyclohexan (20:80) entwickelt und unter UV-Kontrolle eluiert wurde. Aus der rascher wandernden Zone gewann man 12% **27** in nahezu farblosen Nadeln mit Schmp. 144–145 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1638 schw ( $C=C$ ); 1493, 1502, 1592 st, 1565 m ( $C_6H_5$ -Ringschwingungen und  $C=N$ ); 928 m (Vinyl-Wagging); 752, 759, 691 st, 704, 768  $cm^{-1}$  m ( $C_6H_5$ -Wagging). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 3.42$  und 3.72 (AB,  $J_{4A,4B} = -16.8$  Hz, 4- $H_A$  und 4- $H_B$ ), 5.05–5.52 (m, Vinyl- $\beta$ - $H_2$ ), 6.52 (dd,  $J_{cis} = 10.9$  Hz,  $J_{trans} = 16.4$  Hz, Vinyl- $\alpha$ -H), 6.4–7.9 (m, 3  $C_6H_5$ ).

$C_{23}H_{20}N_2$  (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 85.26 H 6.16 N 8.58

Aus der langsamer wandernden Zone fielen 52% **22** in gelbgrün fluoreszierenden Nadeln an, Schmp. 119–120°C (Ethanol). – IR (KBr): 1634 schw (C=C); 1597, 1507, 1496 st, 1588 m, 1575, 1557 schw (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Schwingungen und C=N); 1395, 1326, 1135, 1337 st; 913 st (=CH<sub>2</sub>-Wagging); 694, 746, 703, 767 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1): δ = 5.16 und 5.35 (2s, etwas verbreitert, J<sub>gem</sub> < 1 Hz, 2 Vinyl-β-H), 6.6–7.72 (m, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Gef. C 85.41 H 6.25 N 8.63

*5-Benzoyl-1,3-diphenylpyrazol* (**31**): a) 1.41 mmol **22** wurden mit 1.87 mmol Chloranil in 10 ml Trichlorbenzol 45 min gekocht und alkalisch aufgearbeitet. Bei 180–200°C/0.01 Torr gingen 390 mg über, die aus wenig Ethanol 308 mg (68%) *1,3-Diphenyl-5-(1-phenylvinyl)pyrazol* (**30**) lieferten, Schmp. 102–103°C (Methanol).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (322.4) Ber. C 85.68 H 5.63 N 8.69 Gef. C 86.05 H 5.59 N 8.42

200 mg **30** wurden in 10 ml siedendem, stabilem Pyridin portionsweise mit KMnO<sub>4</sub> versetzt, bis die violette Farbe 15 min bestehen blieb. Man verdünnte mit 30 ml Wasser, reduzierte durch SO<sub>2</sub>-Einleiten und etherte aus; der Rückstand der organischen Phase gab aus wenig Methanol 100 mg (50%) **31**, Schmp. 98–99°C. – IR (KBr): 1670 cm<sup>-1</sup> st (C=O).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 N 8.64 Gef. C 81.67 H 5.15 N 8.28

b) Der aus 24.2 mmol Magnesiumspänen und 24.5 mmol Brombenzol in 40 ml absol. THF bereiteten Lösung von Phenylmagnesiumbromid tropfte man 5.00 g (20.4 mmol) 5-Cyan-1,3-diphenylpyrazol<sup>10</sup> in 20 ml THF bei Raumtemp. zu. Nach 1 h goß man auf Eis, säuerte schwach an, verjagte i. Vak. das THF und etherte aus. Aus dem Rückstand der Etherphase destillierte bei 200–215°C/0.01 Torr ein farbloses Öl, das aus Methanol 4.35 g (66%) **31** mit Schmp. 98–99°C lieferte; Mischprobe und IR-Vergleich.

*5-(1-Chlorvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin* (**23**) und *1,3-Diphenyl-5-vinylpyrazol* (**13**): 437 mg (1.90 mmol) **3**, 3.80 g (43 mmol) *2-Chlorbutadien*, 14 mg Hydrochinon und 1.20 ml (8.6 mmol) Triethylamin in 7 ml Benzol, unter N<sub>2</sub> eingeschmolzen, wurden 24 h auf 40°C erwärmt; 276 mg (2.01 mmol) Triethylammoniumchlorid. Nach Aufarbeitung gingen bei 175–200°C/0.001 Torr 504 mg orangefarbenes Öl über, das kristallin erstarrte und nach Sintern bei 105°C Schmp. 115–120°C zeigte. Die quantitative NMR-Analyse des geschmolzenen Destillats mit Acetophenon (δ 2.44 CH<sub>3</sub>) als Standard bediente sich der planimetrierten Flächen des 5-H (dd δ 4.67) von **23** und des *trans*-Vinyl-H (dd δ 5.6) der terminalen CH<sub>2</sub>-Gruppe von **13** und ergab 1.663 mmol (88%) **23** und 0.122 mmol (6.4%) **13**, einer Gesamtausb. von 94% und einem Verhältnis der Additionsrichtungen 93:7 entsprechend.

Bei einem weiteren Cycloadditionsversuch mit 4.33 mmol **3** nahm man das destillierte Addukt in 5 ml Ethanol auf und erhielt 951 mg (78%) **23**, Schmp. 124–125°C (121–122°C<sup>11</sup>); 5mal aus Ethanol umkristallisiert, verlieren die blaßgelben Blättchen ihre Farbe und zeigen blauviolette Fluoreszenz. Lichtempfindlich. – IR (KBr): 1627 m (C=C); 1598, 1495, 1504 st, 1563 schw (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen und C=N); 1325, 1390, 1121 st; 896 st (=CH<sub>2</sub>-Wagging); 870, 879 m (=C–Cl?); 746, 688, 756 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1): δ = 5.24 und 5.31 (AB, J<sub>AB</sub> = –1.9 Hz, Tieffeldast zeigt <sup>4</sup>J = 0.7 Hz, 2 Vinyl-H), 6.6–7.77 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub> (282.8) Ber. C 72.38 H 5.34 N 9.91 Gef. C 72.57 H 5.58 N 9.76

*Oxidativer Abbau von 23*: Wie für **21** beschrieben, wurde mit Chloranil zum Pyrazol dehydriert (83% farbloses Öl) und zur 1,3-Diphenylpyrazol-5-carbonsäure (**4**) abgebaut, 77%, Zers.-P. 226–228°C.

*1,3-Diphenyl-5-vinylpyrazol* (**13**): Die frühere Beschreibung<sup>10</sup> sei durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ergänzt. δ = 5.19 (dd, J<sub>trans</sub> = 17.3 Hz, J<sub>gem</sub> = –1.7 Hz, *cis*-Vinyl-β-H), 5.65 (dd, J<sub>cis</sub> = 10.7 Hz, *trans*-Vinyl-β-H), 6.51 (ddd, J<sub>cis</sub> = 10.7, J<sub>trans</sub> = 17.3, <sup>4</sup>J<sub>α,4</sub> = 0.6 Hz, Vinyl-

$\alpha$ -H), 6.83 (s, etwas verbreitert, 4-H), 7.0–8.1 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Die an **13** angereicherte Mutterlauge von **23** erlaubte die <sup>1</sup>H-NMR-Identifizierung, die durch das Dünnschicht-Chromatogramm (Silicagel, Benzol/Cyclohexan 1 : 1) bestätigt wurde.

*5-(1-Methoxyvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (24) und 1,3-Diphenyl-5-vinylpyrazol (13)*: 5.00 mmol **3**, 30 mmol 2-Methoxybutadien<sup>40</sup>) und 14.3 mmol Triethylamin in 10 ml Benzol lieferten in 48 h bei 40°C 686 mg (100%) Triethylammoniumchlorid und nach Destillation bei 185–200°C/0.001 Torr 1.29 g (93% roh) rotes Öl, das zu Kristallen vom Schmp. 100–102°C erstarrte. Aus Methanol kamen 1.05 g (76%) **24**, Schmp. 107–109°C; nach Umlösen schmolzen die farblosen Nadeln bei 107.5–109°C (107°C<sup>20</sup>). – IR (KBr): 1662, 1626 m (Enolether-C=C); 1493, 1504, 1600 st, 1554 schw (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen und C=N); 1054, 1240, 1228, 1126 st (C–O); 873, 821 st; 688, 756, 745 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1):  $\delta$  = 3.44 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.93 und 4.10 (AB,  $J$  = –2.7 Hz, *cis*- und *trans*-Vinyl-H), 6.6–7.8 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (278.3) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.07 Gef. C 77.48 H 6.51 N 9.96

Das NMR-Spektrum des Mutterlauge-Rückstandes verrät eine Anreicherung an **13**. Der Flächenvergleich des 5-H von **24** (dd  $\delta$  4.51) und des  $\beta$ -Vinyl-H von **13** (dd  $\delta$  5.65) zeigte im Rohdestillat ein Verhältnis von 98 : 2 an.

*5-(1-Ethoxyvinyl)-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (25) und 1,3-Diphenyl-5-vinylpyrazol (13)*: Die Umsetzung von 10 mmol **3** mit 40 mmol 2-Ethoxybutadien<sup>41</sup>) und 29 mmol Triethylamin in 30 ml Benzol vollzog sich wie vorstehend und erbrachte bei 200–210°C/0.001 Torr 2.65 g (91% roh) kristallin erstarrendes Öl. Aus Ethanol schieden sich 2.37 g (81%) **25** in Nadeln ab, Schmp. 104.5–105.5°C. – IR (KBr): 1662 schw, 1621 m (Enolether-C=C); 1492, 1504, 1595 st, 1558 schw (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen, C=N); 1065, 1125 st (C–O); 812 st (=CH<sub>2</sub>-Wagging); 686, 741, 754 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Tab. 1):  $\delta$  = 1.22 und 3.70 (t und q,  $J$  = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub> des OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 3.93 und 4.10 (AB,  $J$  = –2.5 Hz, *cis*- und *trans*-Vinyl- $\beta$ -H), 6.6–7.8 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.90 N 9.58 Gef. C 78.27 H 6.87 N 9.50

Der Mutterlauge-Anteil wurde erneut i. Hochvak. destilliert, wobei das NMR-Spektrum der ersten Fraktion eine Anreicherung von **13** auf 60% aufwies. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohdestillats (t CH<sub>3</sub>, 1.22) mit Acetophenon als Standard zeigte 8.480 mmol **25** und 0.224 mmol **13** an; das Rohdestillat war 96proz. an **25** + **13** und die Gesamtausbeute betrug 87%.

### Konkurrenzversuche mit <sup>1</sup>H-NMR-Analyse

*Ausführung*: Als Beispiel diene ein Versuch mit *cis*-1-Cyanbutadien. In ein Reagenzglas wog man 338.5 mg (1.47 mmol) **3**, 7 mg Hydrochinon, 1.30 g (13.0 mmol) Methacrylsäure-methylester und 3.08 g (46.9 mmol) Cyanbutadien ein und setzte 7 ml absol. Benzol zu. Unter Kühlung mit Trockeneis und Durchleiten von Reinstickstoff versetzte man mit 1.20 ml (8.6 mmol) Triethylamin und schmolz das Glas an einer vorher verjüngten Stelle ab. Nach Durchschütteln bewahrte man die Ampulle 48 h im 40°C-Bad auf, öffnete, saugte vom Triethylammoniumchlorid ab und wusch mit Benzol nach. Bis 40°C/12 Torr wurde von Flüchtigem befreit, in 50 ml Benzol aufgenommen, mit je 20 ml Wasser, 0.5 N NaOH und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens bei 12 Torr destillierten aus dem Mikrokölbchen bei 170–200°C/0.001 Torr 413.9 mg gelbgrünen, glasig erstarrenden Öls, das durch Erwärmen homogenisiert wurde.

*<sup>1</sup>H-NMR-Auswertung*: 320.0 mg Destillat und 19.9 mg (0.107 mmol) 3-*tert*-Butyl-2-isoxazolin-5-carbonsäure-methylester<sup>35</sup>) wurden im NMR-Röhrchen in 0.4 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst. Man nahm 2mal das 5fach gedehnte und verstärkte Spektrum folgender Signale auf: dd des Vinyl- $\alpha$ -H von **18** bei  $\delta$  6.49, s der 5-Methylgruppe des Methacrylsäureester-Addukts<sup>16</sup>) bei  $\delta$  1.57 sowie s des *tert*-

Butyls des Standards bei  $\delta$  1.23. Jedes Signal wurde 5mal planimetriert, so daß man die Fläche als Mittelwert aus 10 Messungen erhielt. Es ergaben sich folgende Flächenwerte, dividiert durch Protonenzahl: 0.862 für **18**, 0.439 für Methacrylester-Addukt und 0.124 für Standard. Daraus errechnet man für das Gesamtdestillat: 0.962 mmol (66%) **18** und 0.490 mmol (33%) Methacrylsäureester-Addukt, zusammen 99% des eingesetzten **3**. Mit 4 künstlichen Mischungen der Reinstoffe wurde zuvor die Zuverlässigkeit der Methode getestet; die Abweichungen von den Sollwerten betragen <5% relativ.

**Konkurrenz- und Geschwindigkeitskonstante:** Mit Hilfe der Gl. von S. 3446 berechnet man  $\kappa = k_A/k_B = 0.538$ . Drei weitere Versuche mit veränderten Anfangskonzentrationen ergaben  $\kappa = 0.609, 0.546$  und  $0.509$ . Der Mittelwert beträgt 0.551 und die Standardabweichung  $s = \pm 0.042$ . In der auf Crotonsäure-ethylester bezogenen Reaktionsskala<sup>22)</sup> kommt dem Methacrylsäuremethylester  $k_{rel} = 17$  zu. Für 1-Cyanbutadien resultiert  $k_{rel} = 9.37$  aus der Multiplikation.

Tab. 4. Konkurrenzkonstanten substituierter Butadiene mit NMR-Konzentrationsbestimmung; Ergänzungen zu Tab. 2

A	B	Standard	% Gesamt- ausbeute	Konkurrenz- konstante $\kappa$
Unsubst.	Al	Ac	83, 82, 86, 86	2.89, 2.67, 3.22, 2.90
<i>trans</i> -1-CH <sub>3</sub>	Al	Bu	91, 91, 88, 91	1.79, 1.70, 1.76, 1.69
<i>cis</i> -1-CH <sub>3</sub>	Al	Bu	84, 84, 86, 85	1.40, 1.40, 1.51, 1.44
<i>trans</i> -1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Pr	Ac	97, 90, 88, 96	9.62, 10.46, 10.13, 10.12
<i>trans</i> -1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Al	Ac	79, 80, 80, 83	16.44, 17.29, 16.32, 17.63
<i>cis</i> -1-CN	Me	Bu	99, 98, 86, 94	0.538, 0.609, 0.546, 0.509
<i>trans</i> -1-OCH <sub>3</sub>	Cr	To	98, 92	0.403, 0.388
<i>trans</i> -1-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Al	Ac	81, 77, 81, 81	1.25, 1.24, 1.32, 1.37
1-OCOCH <sub>3</sub>	Bc	Bu	86, 87, 83, 85	0.136, 0.138, 0.126, 0.145
<i>trans</i> -1-N[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> O	Al	-	-	5.86, 6.12, 4.88, 4.87
2-CH <sub>3</sub> (3,4)	Al	Bu	91, 83, 88, 97	1.74, 1.76, 1.77, 1.85
(1,2)				0.412, 0.441, 0.453, 0.461
2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (3,4)	Pr	Nb	85, 88, 83, 86	6.84, 6.19, 7.50, 7.26
(1,2)				2.45, 2.49, 1.95, 2.20
2-Cl (3,4)	Al	Ac	80, 84, 87, 85	6.11, 5.79, 6.40, 6.02
(1,2)				0.438, 0.410, 0.457, 0.429
2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (3,4)	Al	Ac	82, 82, 82, 81	3.26, 3.20, 3.34, 2.88
(1,2)				0.083, 0.083, 0.086, 0.076

In der Tab. 4 werden folgende Abkürzungen für die Partner B (<sup>1</sup>H-NMR-Signal des 2-Addukts) benutzt: Al = Allylacetat (Addukt<sup>42)</sup>, s CH<sub>3</sub>,  $\delta$  1.98), Pr = Phenylpropionsäure-ethylester (Addukt<sup>10)</sup>, q OCH<sub>2</sub>, 4.21), Me = Methacrylsäure-methylester (s 5-CH<sub>3</sub>, 1.57), Cr = Crotonsäure-methylester (Addukte 64:36<sup>43)</sup>, d CH<sub>3</sub>, 1.34, 1.21), Bc = Butadien-*trans*-1-carbonsäure-methylester (d Vinyl- $\beta$ -H, 5.93). Standards (verwendetes Signal): Ac = Acetophenon (s CH<sub>3</sub>, 2.44), Bu = 3-*tert*-Butyl-2-isoxazolin-5-carbonsäure-methylester (s *t*Bu, 1.23), To = Toluol (s CH<sub>3</sub>, 2.34), Nb = 4-Nitrobenzaldehyd (s CH, 10.33). Die Analysen-Signale der Butadien-Addukte sind die gleichen, die schon oben für die NMR-Gehaltsbestimmung der Rohprodukte aus den präparativen Versuchen verwendet wurden; Ausnahmen und Ergänzungen: **9** s OCH<sub>3</sub>,  $\delta$  3.44; **12** m C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 6.6–7.9; **23** AB der Vinyl-H bei 5.24 und 5.31.

***trans*-1-Morpholinobutadien:** Angesichts der Empfindlichkeit des Diens und des Addukts **12** wurden die Konkurrenzversuche mit Allylacetat bei Raumtemp. ausgeführt; man verzichtete auf die destillative Aufarbeitung. Nach Absaugen des Triethylammoniumchlorids befreite man

i. Vak., zuletzt i. Hochvak., von Solvens, Allylacetat und Triethylamin. Die NMR-Analyse zeigte anhand des Methyl-Singulett die Menge des Allylacetat-Addukts an. Aus dem gesamten „Phenyl-Gebirge“ wurde die Molzahl beider Addukte erschlossen und das Verhältnis von **12** und Allylacetat-Addukt berechnet. Die leidliche Übereinstimmung der Resultate von 4 Versuchen (Tab. 4) schließt systematische Fehler nicht aus, die größer sind als die in Tab. 2 angegebene Standardabweichung.

**Butadien:** 1.8 ml Triethylamin wurden in eine dünnwandige Ampulle eingeschmolzen und in ein Bombenrohr eingebracht, das anschließend mit 2.41 mmol **3** in 7 ml Benzol und 10 mg Hydrochinon beschickt und auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. Unbeschadet der Kristallisation des Solvens füllte man 30.5 mmol Allylacetat in 7 ml Benzol ein. Aus einem kleinen, mit Hahn versehenen und mit Butadien-Füllung gewogenen Bombenrohr kondensierte man Butadien in das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Reaktionsrohr ein; die Menge wurde durch Rückwägung des Vorratsgefäßes zu 96.1 mmol bestimmt. Nun schmolz man das Reaktionsrohr an vorher verjüngter Stelle ab, brachte ins  $40^{\circ}\text{C}$ -Bad, zerbrach durch kräftiges Schütteln die Triethylamin-Ampulle und setzte damit die Reaktion in Gang. Die Standardabweichung der  $\kappa$ -Werte aus 4 Versuchen (Tab. 2, 4) ist etwas größer als bei den meisten anderen; der auf Crotonester bezogene Wert  $k_{\text{rel}} = 1.34$  des Butadiens stimmt gut mit dem Resultat früherer Messung (1.4)<sup>22)</sup> überein.

**2-Substituierte Butadiene** liefern Adduktgemische; die NMR-Analyse war die eines Vierkomponenten-Systems. Mit jedem Versuch wurde die intramolekulare Konkurrenz der beiden Dien-Doppelbindungen und die intermolekulare mit Dipolarophil B erfaßt. Die  $\kappa$ -Werte beider Doppelbindungen gegenüber B werden in Tab. 2 gemeinsam und in Tab. 4 getrennt aufgeführt.

### Konkurrenzversuche mit fluorimetrischer Konzentrationsbestimmung

Die **Arbeitsweise** sei an einem Beispiel skizziert. In einem Reagenzglas vereinigte man 53.2 mg (0.23 mmol) **3**, 10 mg Hydrochinon, 902 mg (13.24 mmol) *trans*-1-Methylbutadien und 788 mg (6.90 mmol) Crotonsäure-ethylester in 7 ml Benzol. Unbeschadet eines Auskristallisierens kühlte man auf  $-78^{\circ}\text{C}$ , setzte 0.50 ml (3.6 mmol) Triethylamin zu und schmolz ab. Nach 48 h im  $40^{\circ}\text{C}$ -Thermostaten wusch man mit Wasser, *n* NaOH und Wasser, vertrieb Flüchtiges bis  $100^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr und nahm in 5 ml Benzol auf. Von dieser 0.046 M Adduktlösung trug man ca. 2  $\mu\text{l}$  zur dünnschichtchromatographischen Trennung als Punkt auf eine  $5 \times 20$ -cm-Platte mit 0.25 mm Silicagel G (Merck) auf, brachte sogleich in die von Kohlendioxid durchströmte Wanne und entwickelte mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1) als Steigflüssigkeit im Dunkeln über eine Laufstrecke von ca. 10 cm. Unter der UV-Lampe kennzeichnete man die fluoreszierenden Zonen – **6** wanderte 2.5mal rascher als das Crotonester-Addukt – und schabte die noch solvensfeuchten Adsorbenszonen mit dem Messer ab. Mit reinem Aceton spülte man das in Trichtern gesammelte Adsorbens in zwei 10-ml-Meßkolben, schüttelte gründlich, füllte bis zur Marke auf und beließ bis zur Messung im Dunkeln.

Man zentrifugierte die Meßkölbchen und brachte die klare Lösung in die 1-cm-Küvette des Fluorimeters Eppendorf (Primärfilter 313 + 366) und bestimmte die Fluoreszenzintensität gegen einen Standard (Kenn-Nr. 4672, Eppendorf); die Intensität erwies sich im Bereich  $5 \cdot 10^{-6}$  M als konzentrationslinear. Zur Kontrolle wurden die Eichlösungen der kristallisierten Pyrazoline auf die errechneten Konzentrationen verdünnt und das Resultat durch Fluoreszenz-Vergleich eventuell korrigiert. Die Messung zeigte  $3.73 \cdot 10^{-5}$  mmol **6** und  $2.99 \cdot 10^{-5}$  mmol Crotonsäureester-Addukt in den Eluat an. Da fast 90 Äquivalente Dipolarophil, also ein sehr großer Überschuß, eingesetzt wurden, erfolgte die Auswertung nach der vereinfachten Gleichung<sup>23)</sup>:

$$\kappa = \frac{(\text{A-Addukt}) (B)}{(\text{B-Addukt}) (A)}$$

Man berechnet  $\kappa = 0.650$  für *trans*-Piperylen. Ein zweiter Versuch mit 0.20 mmol **3**, 13.1 mmol *trans*-Piperylen und 7.34 mmol Crotonsäure-ethylester erbrachte  $3.62 \cdot 10^{-5}$  mmol **6** und  $3.16 \cdot 10^{-5}$  mmol Crotonester-Addukt,  $\kappa = 0.642$  entsprechend. Die geringe Genauigkeit der  $\mu$ -Abmessung für die Chromatographie erlaubte es nicht, auf 3 bezogene Ausbeuten anzugeben.

Die anderen fluorimetrischen  $\kappa$ -Messungen der Tab. 2 erfolgten analog als Doppelmessungen, deren Resultate bis zu 4% differierten. Meist wurde im Vorversuch die  $\kappa$ -Größenordnung bestimmt; dann wählte man das Verhältnis der Dipolarophil-Konzentrationen so, daß die beiden Pyrazoline in vergleichbaren mmol-Mengen entstanden. Bei den Versuchen mit Isopren und Chloropren wurde nur das Hauptprodukt fluorimetrisch erfaßt und der experimentelle  $\kappa$ -Wert um 25 bzw. 7.5% erhöht. Bei 2-Phenylbutadien/Crotonsäureester nahm man die Dünnschicht-Chromatographie an Aluminiumoxid G (Merck) vor mit Trennung der drei Pyrazoline auf einer Laufstrecke von 15 cm.

- 1) 89. Mittel.: J. S. Clovis, W. Fliege und R. Huisgen, Chem. Ber. **116**, 3062 (1983).
- 2) Dissertation W. Fliege, Univ. München 1969.
- 3) Versuche von W. Kolbeck, Univ. München 1965.
- 4) Dissertation V. Weberndörfer, Univ. München 1964.
- 5) R. Huisgen, A. Ohta und J. Geittner, Chem. Pharm. Bull. **23**, 2735 (1975).
- 6) P. K. Kadaba und T. F. Colturi, J. Heterocycl. Chem. **6**, 829 (1969).
- 7) J. Geittner, R. Huisgen und R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1977**, 881.
- 8) L. Fišera, J. Geittner, R. Huisgen und H.-U. Reissig, Heterocycles **10**, 153 (1978).
- 9) Übersicht: R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 10) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
- 11) V. N. Chistokletov, J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl. **34**, 1182 (1964).
- 12) P. Caramella und P. Bianchessi, Tetrahedron **26**, 5773 (1970).
- 13) J. Sauer und H. Prahll, Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).
- 14) H. Günther, NMR Spectroscopy, S. 110, J. Wiley and Sons 1980.
- 15) Literatur bei R. Huisgen, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- 16) R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. **100**, 1786 (1967).
- 17) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier und J. K. George, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7287 (1973).
- 18) R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).
- 19) V. N. Chistokletov und A. A. Petrov, J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl. **33**, 3490 (1963).
- 20) Y. E. Kheruze, V. N. Chistokletov und A. A. Petrov, J. Org. Chem. USSR, Engl. Transl. **12**, 1325 (1976); **14**, 1302 (1978).
- 21) Mit CNDO/2 berechnete Werte nach K. N. Houk in „Pericyclic Reactions“ (Herausg. A. P. Marchand und R. E. Lehr), Bd. II, S. 181, 204, Academic Press New York 1977.
- 22) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, Chem. Ber. **100**, 2192 (1967).
- 23) Vgl. z. B. R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 103, 144, Thieme, Stuttgart 1955.
- 24) W. Th. van Wijnen, H. Steinberg und Th. J. de Boer, Tetrahedron **28**, 5423 (1972).
- 25) D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958).
- 26) R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. **79**, 1045 (1957); S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem. **10**, 1 (1973).
- 27) M. Charton, J. Org. Chem. **29**, 1222 (1964).
- 28) H. Förster und F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 443 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 429 (1977).
- 29) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973).
- 30) R. Huisgen, H. Seidl und I. Brünig, Chem. Ber. **102**, 1102 (1969).
- 31) G. Maier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 1016 (1943).
- 32) W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. **568**, 1 (1950).
- 33) Consortium für Elektrochem. Industrie, Brit. Pat. 724 012 (Febr. 1955) [Chem. Abstr. **50**, 5 726 h (1956)].
- 34) P.-Y. Blanc, Helv. Chim. Acta **44**, 1 (1961).
- 35) M. Christl und R. Huisgen, Chem. Ber. **106**, 3345 (1973).

- 36) O. Grummitt und E. I. Becker, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV, 771 (1963).  
37) H. O. House und G. H. Rasmusson, *J. Org. Chem.* **26**, 4278 (1961).  
38) G. Opitz und W. Merz, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 139 (1962).  
39) C. C. Price, F. L. Benton und C. J. Schmidle, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2860 (1949); *Distillers Co., Ltd.* (Erf. E. G. E. Hawkins), Brit. Pat. 869456 (31.5.1961) [*Chem. Abstr.* **56**, 1391 d (1962)].  
40) A. A. Petrow, *Acta Univ. Voronegiensis* **8**, 68 (1935) [*Chem. Zentralbl.* **108**, 1920 (1937)].  
41) H. B. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2255 (1935).  
42) R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, *Chem. Ber.* **100**, 1580 (1967).  
43) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, *Chem. Ber.* **100**, 60 (1967).

[42/83]