

## ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—VI<sup>1</sup>

### KINETIK DER DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON NITROSOBENZOLEN

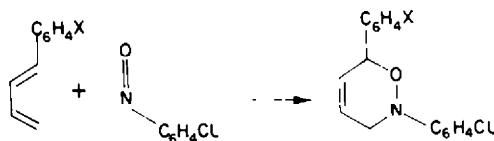
G. KRESZE, J. FIRL, H. ZIMMER und U. WOLLNIK  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule,  
München

(Received 4 March 1964)

**Zusammenfassung**—Für die Diensynthese von Cyclohexadien mit *p*-substituierten Nitrosobenzolen ergibt sich aus der Kinetik in Aethanol bei 10° eine Hammett'sche Reaktionskonstante  $\rho = +2.57$ , für die Reaktion von *p*-substituierten Phenylbutadienen mit *p*-Chlornitrosobenzol fanden wir (in Benzol bei 15–35°)  $\rho$ -Werte zwischen  $-0.28$  und  $-0.22$ . Die Möglichkeiten für die Auswertung der Grösse von Reaktionskonstanten bei Diels-Alder-Reaktionen werden diskutiert.

**Abstract**—The Hammett reaction constant for the diene synthesis of *p*-substituted nitrosobenzenes with cyclohexadiene (in ethanol at 10°) has been determined,  $\rho = +2.57$ . For the Diels-Alder reaction of *p*-substituted 1-arylbutadienes with *p*-chloronitrosobenzene (from 15° to 35° in benzene),  $\rho$  has values between  $-0.28$  and  $-0.22$ . The possibilities of using  $\rho$ -values as indications for the mechanisms of Diels-Alder reactions are discussed.

WIR zeigten kürzlich,<sup>1</sup> dass polare Effekte von Benzolkernsubstituenten bei 1-Arylbutadienen keinen feststellbaren Einfluss auf die Orientierung bei der Diensynthese mit *p*-Chlornitrosobenzol besitzen: In allen Fällen entstehen die 6-Aryl-1,2-oxazinderivate:



X = NO<sub>2</sub>, Cl, H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>

Dies kann einmal darauf beruhen, dass solche polaren Effekte überhaupt nur geringen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen ausüben, also auch die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merkbar beeinflussen. Zum anderen kann unser Ergebnis so verstanden werden: Die polaren Gruppen am Dien beeinflussen durch Elektronenabzug oder Elektronenschub die Elektronendichte im  $\pi$ -Elektronensystem; diese Elektronendichte als Ganzes und nicht die relative Positivierung bzw. Negativierung der End-C-Atome bestimmt die Reaktionsbereitschaft des Diens: Der Uebergangszustand der Diels-Alder-Reaktion besäße in diesem Fall—zumindest bei unserem Beispiel—keine grossen Polaritätsunterschiede an den Enden des Diensystems, sondern ähnelte eher einem relativ "symmetrischen" Donator-Acceptor-Komplex. Die Substituenten am Diensystem bestimmten dann mit ihren polaren Effekten bzw. besser wegen ihrer Elektronenacceptor- oder -donatorwirkung wohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion, für die Orientierung wären jedoch

<sup>1</sup> 5. Mitt. vgl. G. Kresze und J. Firl, *Tetrahedron* **19**, 1329 (1963).

vorwiegend sterische Einflüsse massgebend. Substituenteneinflüsse—wie beobachtet—machten sich hierbei nicht bemerkbar. Um diese beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, ist eine Untersuchung der Kinetik der Diensynthesen parallel zu der der Orientierung erforderlich. Wir haben solche Untersuchungen begonnen und schildern hier unsere bisherigen Ergebnisse.

### 1. Allgemeine Ergebnisse

#### Untersucht wurden

- (1) Die Reaktionen von *p*-substituierten Nitrosobenzolen mit Cyclohexadien in Aethanol zwischen 0 und 10°.
- (2) Die Reaktion von 1-Arylbutadienen mit *p*-Chlornitrosobenzol in Benzol zwischen 15° und 35°.

und

- (3) Die Reaktion von 1,4-Diphenylbutadien mit *p*-Chlornitrosobenzol in Chlorbenzol zwischen 50° und 70°.

Die Umsetzungen wurden durch spektrometrische Bestimmung der Nitrosobenzolkonzentration verfolgt.

In allen Fällen wurden bis zu Umsätzen von 70% und bei Variation der Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner (Konzentrationsverhältnisse 2:1 bis 1:3) glatte Reaktionen 2. Ordnung beobachtet; bei höheren Umsätzen traten z.T. Abweichungen, wahrscheinlich infolge der Bildung von 1:2-Addukten<sup>1,2</sup> auf.

Die Auswahl der Lösungsmittel bei den einzelnen Versuchsreihen war durch die Löslichkeit der Reaktanten und durch den für kinetische Messungen verwendbaren Temperaturbereich bedingt.

### 2. Einfluss von Substituenten im Dienophil

Tabelle 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Reaktion von Cyclohexadien mit einigen *p*-substituierten Nitrosobenzolen in 96%igem Aethanol bei 10°.

TABELLE I

Substituent X	$k \cdot 10^3$ Liter/Mol.sec	$\bar{k} \cdot 10^3$
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	0.150; 0.152; 0.150; 0.151	0.151
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1.31; 1.30	1.30
H	3.99; 4.37; 4.20	4.19
<i>p</i> -Cl	11.6; 12.3; 11.7; 12.5	12.0
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	200; 205; 214; 208	207
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	520; 566; 520; 508; 545	532

Die Geschwindigkeit nimmt stark mit steigendem Acceptorcharakter der Substituenten zu; die Hammett'sche Gleichung ist (mit Ausnahme von *p*-Methoxynitrosobenzol bei  $\sigma_{p\text{-OCH}_3} = -0.268$ ) erfüllt,  $\rho = +2.57$ .

### 3. Einfluss von Substituenten bei 1-Arylbutadienen

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Variation mit Aenderung des polaren Effektes der Benzolkernsubstituenten ist hier um Größenordnungen geringer als beim Dienophil, das Verhältnis der

<sup>2</sup> J. Hamer and R. E. Bernard, *J. Org. Chem.* **28**, 1405 (1963).

TABELLE 2

	X	$k \cdot 10^3$ Liter/Mol.sec	$\bar{k} \cdot 10^3$
T = 15°	NO <sub>2</sub>	0.93; 0.95	0.94
	Cl	1.10; 1.13	1.12
	H	1.48; 1.45	1.47
	CH <sub>3</sub>	1.50; 1.53	1.52
	OCH <sub>3</sub>	2.20; 2.22	2.21
T = 20°	Cl	1.60; 1.60	1.60
	H	2.03; 2.15; 2.07; 2.17	2.11
	CH <sub>3</sub>	2.32; 2.33	2.32
	OCH <sub>3</sub>	3.22; 3.17	3.19
T = 25°	NO <sub>2</sub>	1.93; 1.95	1.94
	Cl	2.20; 2.23	2.22
	H	3.00; 3.08; 3.17	3.08
	CH <sub>3</sub>	3.20; 3.20	3.20
	OCH <sub>3</sub>	4.47; 4.44	4.46
T = 30°	Cl	3.13; 3.20	3.17
	H	4.23; 4.40	4.32
	CH <sub>3</sub>	4.20; 4.18	4.19
	OCH <sub>3</sub>	6.25; 6.30	6.27
T = 35°	NO <sub>2</sub>	4.00; 3.97	3.98
	Cl	4.30; 4.27	4.29
	H	5.78; 5.68	5.73
	CH <sub>3</sub>	5.67; 5.70	5.68
	OCH <sub>3</sub>	8.47; 8.50	8.48

Geschwindigkeitskonstanten für die Methoxy- und Nitro-Verbindung beträgt  $\sim 2:1$  (bei den Nitrosobenzolen 1:3500). Elektronen-donorgruppen beschleunigen, -acceptorgruppen verlangsamen im Vergleich zur Stammverbindung die Diensynthese. Die Reaktionskonstanten betragen hier:  $\rho_{15} = -0.25$ ; ( $\rho_{20} = -0.28$ );  $\rho_{25} = -0.24$ ; ( $\rho_{30} = -0.27$ );  $\rho_{35} = -0.22$ .

Diese Werte wurden erhalten unter Verwendung eines  $\sigma$ -Wertes  $\sigma_{p-OCH_3} = -0.778$ .<sup>3</sup> Nur dieser erhöhte Wert gab Übereinstimmung mit der Hammett-Geraden für die anderen Substituenten, wie dies schon früher bei einer Diensynthese beobachtet worden war.<sup>4</sup>

### 3. Aktivierungsgrößen

Bei der Reaktion von Cyclohexadien mit Nitrosobenzol, von 1,4-Diphenylbutadien mit *p*-Chlornitrosobenzol und bei den Umsetzungen der 1-Arylbutadiene mit *p*-Chlornitrosobenzol haben wir die Temperaturabhängigkeit der Additions-geschwindigkeit bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind z.T. in Tabelle 2 enthalten, die restlichen Daten in Tabelle 3.

Daraus ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Aktivierungsgrößen.

### DISKUSSION

Ueber die Kinetik der Diels-Alder-Reaktion von Nitrosobenzolen erschien bisher

<sup>3</sup> A. V. Willi, *Chimia* 13, 257 (1959).

<sup>4</sup> E. J. de Witt, Ch. T. Lester and G. A. Popp, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2101 (1956); D. E. Pearson J. F. Baxter and J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 17, 1511 (1952); Y. Okamoto and H. C. Brown, *Ibid.*, 22, 485 (1957).

TABELLE 3

Dien	Dienophil	Temperatur	$k \cdot 10^3$ Liter/Mol sec	$\bar{k} \cdot 10^3$
Cyclohexadien	Nitrosobenzol <sup>a</sup>	0°	2.05; 2.06; 2.04	2.07
			2.15; 2.07; 2.08	
		5°	2.05	
			2.85; 3.01; 2.95	
			2.93; 2.93; 2.92	
1,4-Diphenylbutadien	<i>p</i> -Chlornitrosobenzol <sup>b</sup>	10°	3.99; 4.37; 4.20	4.19
		15°	5.86; 5.92; 5.85	5.88
		50°	1.45	(1.45)
		60°	2.72; 2.73; 2.52	
		70°	2.87	2.71
			4.15	(4.15)

<sup>a</sup> in 96%igem Aethanol.<sup>b</sup> in Chlorbenzol.

TABELLE 4

Dien	Dienophil	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/Grad.Mol
1- <i>p</i> -X-Phenylbutadiene	<i>p</i> -Chlornitrosobenzol		
X = NO <sub>2</sub>		12.1	-30
Cl		11.2	-33
H		11.6	-31
CH <sub>3</sub>		10.7	-34
OCH <sub>3</sub>	11.2	-32	
1,4-Diphenylbutadien	<i>p</i> -Chlornitrosobenzol	11.4	-36
Cyclohexadien	Nitrosobenzol	10.6	-37

nur eine kürzere Mitteilung,<sup>5</sup> in der aus Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzungen von Nitrosobenzol bzw. *p*-Bromnitrosobenzol mit 2,3-Dimethylbutadien eine Hammett-Reaktionskonstante von  $\rho = +2.51 \pm 0.04$  abgeschätzt wurde. Der von uns für die Reaktion von Cyclohexadien mit Nitrosobenzolen bestimmte Wert hat fast dieselbe Grösse, bei beiden Umsetzungen scheint also ein Unterschied in der Empfindlichkeit gegenüber polaren Effekten im Dienophil nicht aufzutreten.

Dass Elektronenabzug aus der reagierenden Mehrfachbindung im Dienophil reaktionsfördernd bei der Diensynthese wirkt, ist oft festgestellt worden.<sup>6</sup> Die Hammett-Reaktionskonstante ist bisher jedoch nur bei der Umsetzung von Tetracyclon mit *p*-substituierten Phenylpropionsäuremethylestern (bei 175.6° in Phenylcyclohexan) als Mass für die Beeinflussbarkeit der Reaktion durch diese Acceptoreffekte benutzt worden; gefunden wurde  $\rho = +1.10$ .<sup>7</sup> Beim Dien andererseits wirkt sich im allgemeinen ein Elektronenschub in das  $\pi$ -Elektronensystem hinein günstig aus, ein quantitatives Mass hierfür sind die  $\rho$ -Werte bei der Reaktion von 1-Arylbutadienen

<sup>5</sup> J. Hamer, M. Ahmad and R. E. Holliday, *J. Org. Chem.* **28**, 3034 (1936).<sup>6a</sup> J. Sauer u. Mitarb. *Z. Naturforsch.* **17b**, 203, 206, (1962); *Angew. Chem.* **74**, 352 (1962); <sup>b</sup> J. J. Dudkowski and E. J. Becker, *J. Org. Chem.* **17**, 201 (1952); <sup>c</sup> Ch. S. Rondstedt, jr. and C. J. Wygant, *Ibid.* **17**, 975 (1952); <sup>d</sup> Ch. S. Rondstedt, jr. and Ch. D. Vernooy, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4878 (1955).<sup>7</sup> J. Benghiat and E. J. Becker, *J. Org. Chem.* **23**, 889 (1958).

mit Maleinsäureanhydrid in Dioxan bei 25–45°,<sup>4</sup>  $\rho_{25} = -0.685$ ;  $\rho_{35} = -0.621$ ;  $\rho_{40} = -0.606$ . Qualitativ gilt diese Abhängigkeit auch z.B. bei der Gleichgewichtsreaktion von Tetracyanäthylen mit den 6,6-Diarylfulvenen.<sup>8</sup> Allerdings können bei solchen komplexer gebauten Dienen auch andere Einflüsse sich bemerkbar machen, so bei  $p$ -substituierten Tetracyclonen.<sup>9</sup> Wir finden also bei den Diels-Alder-Reaktionen der Nitrosobenzole qualitativ den gleichen Einfluss polarer Substituenteneffekte im Dien bzw. im Dienophil wie bei Diensynthesen, die zu Carbocyclen führen. Die Zahlenwerte der Reaktionskonstanten  $\rho$  sind jedoch deutlich anders als bei den vorstehenden Beispielen. Dies ist an sich nicht verwunderlich: Die Empfindlichkeit der Diels-Alder-Reaktion gegen polare Effekte beim Dien oder beim Dienophil sollte in jedem Fall von der speziellen Struktur der reagierenden Komponenten abhängen. Ferner können die bisher bekannten  $\rho$ -Werte bei der Umsetzung arylsubstituierter Dienophile wegen der Temperatur- und Mediumabhängigkeit der Reaktionskonstanten<sup>10</sup> nicht gut verglichen werden. Daher sind hier weitgehende Schlüsse aus den bisherigen Daten nicht möglich.

Anders steht es bei den Dienen. Hier liegen unsere  $\rho$ -Werte (ca.  $-0.25$ ) deutlich niedriger als die, die mit den gleichen Dienen unter vergleichbaren Bedingungen mit Maleinsäureanhydrid als Reaktionspartner gemessen worden sind ( $-0.6$ ).<sup>4</sup> Man kann hier folgende Ueberlegung anschliessen: Nach der Uebergangszustandstheorie ist das Produkt  $\rho \cdot \sigma$  der Hammett-Gleichung proportional dem Unterschied in den freien Energien der Aktivierung für die substituierte und unsubstituierte Verbindung  $\rho \cdot \sigma \sim \Delta F_{\ddagger}^{\dagger} - \Delta F_{\ddagger}^{\ddagger}$ .

Da die  $\Delta F^{\ddagger}$  Werte Differenzen der freien Energien für Uebergangszustand und Ausgangszustand (Index A) der Reaktion für die einzelne Verbindung darstellen, kann die Beziehung auch umgeordnet werden:

$$\rho \cdot \sigma \sim \Delta F_{H,S}^{(\ddagger)} - \Delta F_{H,S}^{(A)} \quad (1)$$

$\Delta F_{H,S}^{(\ddagger)}$  bzw.  $\Delta F_{H,S}^{(A)}$  sind dabei die Differenzen der freien Energien (im Uebergangszustand bzw. im Ausgangszustand) zwischen der substituierten und der unsubstituierten Verbindung, die durch die polaren Substituenteneffekte verursacht werden. Ist die Wirkung dieser Effekte in beiden Zuständen—Ausgangszustand wie Uebergangszustand—ungefähr gleich stark oder gleich schwach, so wird die Differenz in Beziehung (1) klein, damit besitzt auch die Reaktionskonstante  $\rho$  einen kleinen (Relativ-) Wert. Machen sich dagegen die polaren Effekte von Substituenten nur in einem der Zustände (z.B. im Uebergangszustand) stark bemerkbar und sind in dem anderen (im Beispiel: Ausgangszustand) ohne Bedeutung, dann sollte die Differenz in (1) und damit auch der  $\rho$ -Wert relativ gross werden. Vergleicht man daher Reaktionskonstanten für 2 Umsetzungen derselben Verbindungsreihe, die unter analogen Bedingungen gewonnen worden sind, so erhält man Aussagen darüber, wie (relativ) stark die Unterschiede im Einfluss polarer Effekte auf Uebergangs- und auf Ausgangszustand bei den beiden Umsetzungen sind. Dabei ist zu beachten, dass in allen Fällen nur dann eine Auswertung der *Relativwerte* von  $\rho$  möglich ist, wenn die obigen Voraussetzungen erfüllt sind. Auch hier ist—wegen der Möglichkeit, dass

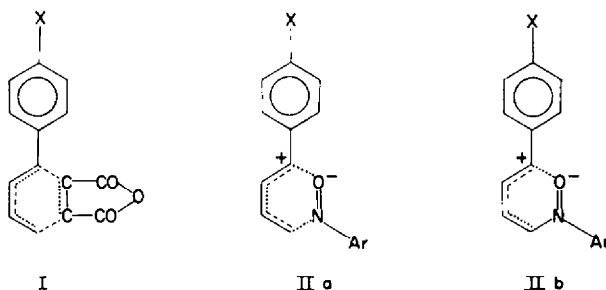
<sup>8</sup> G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, *Liebigs Ann.* **648**, 57 (1961).

<sup>9</sup> M. G. Romanelli and E. J. Becker, *J. Org. Chem.* **27**, 663 (1962).

<sup>10</sup> H. H. Jaffé, *Chem. Revs* **53**, 191 (1953).

Aktivierungsenthalpie—Aktivierungsentropiebeziehungen<sup>11</sup> bestehen und daher die  $\rho$ -Werte temperaturabhängig sind, Vorsicht geboten.

In unserem Beispiel sollte sich bei der Diensynthese von 1-Arylbutadienen mit Maleinsäureanhydrid die Wirkung der Substituenten auf den Ausgangszustand der Reaktion und den Uebergangszustand stärker unterscheiden als bei der Umsetzung der gleichen Diene mit *p*-Chlornitrosobenzol. Es gibt mehrere Möglichkeiten, dies Ergebnis im Rahmen eines Reaktionsmechanismus zu beschreiben; recht plausibel erscheint uns die folgende: bei der Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid ist die Bindungsbildung im Uebergangszustand (I) am C<sub>(1)</sub> und C<sub>(4)</sub>-Atom des Diensystems soweit vorangeschritten, dass der Arylrest ähnlich wie im Addukt



isoliert ist. Bei der Dienynthese mit Nitrosobenzolen ist dagegen die Konjugation Kern-Diensystem im Uebergangszustand noch fast genau so stark wie im 1-Arylbutadien selbst, entweder ist die Bindungsbildung nur wenig fortgeschritten (IIa) oder es liegt in diesem Fall angenähert ein Zweistufenmechanismus vor, bei dem der Uebergangszustand der 1. Stufe etwa durch IIb dargestellt wird. Hierfür spricht der hohe  $\rho$ -Wert für die dienophile Komponente, der nach den obigen Ueberlegungen ja einer relativ grossen Aenderung im Einfluss polarer Gruppen beim Uebergang Nitrosobenzol  $\rightarrow$  Uebergangszustand entspricht. Es ist selbstverständlich, dass derartige Vermutungen durch eine Reihe weiterer Versuche gestützt werden müssen, uns scheint jedoch die Auswertung von Reaktionskonstanten eine zusätzliche Möglichkeit zur Gewinnung von Aussagen über den Mechanismus der Diensynthese zu sein.

Die Aktivierungsenthalpien und -entropien der von uns untersuchten Reaktionen liegen in der üblichen Höhe (z.B.<sup>6a</sup>), die—wie auch sonst—stark negativen  $\Delta S^\ddagger$ -Werte zeigen einen starren Uebergangszustand an. Sowohl die Aktivierungsenthalpien als auch die Aktivierungsentropien ändern sich, wenn auch nur wenig, mit der Art des *p*-Substituenten am 1-Arylbutadien: der Uebergangszustand *als Ganzes* wird also durch Substituenteneffekte in seiner Struktur beeinflusst.

Da die Geschwindigkeit der Diensynthese in unserem Fall von polaren Substituenteneffekten im Dien nur wenig abhängt, ist keine Entscheidung darüber möglich, durch welche Effekte die Orientierung bei der Reaktion bestimmt wird. Darüber sollen Versuche an Systemen mit grösseren  $\rho$ -Werten für die Diene Auskunft geben.

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>11</sup> J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* **20**, 1202 (1955).

## EXPERIMENTELLER TEIL

## 1. Messmethode

Die Kinetik wurde spektrophotometrisch ( $750\text{ m}\mu$ ) verfolgt. Benzol als Lösungsmittel (p.A. Merk) wurde vor Gebrauch an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktivität I) chromatographiert und destilliert, Chlorbenzol wurde vor dieser Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geschüttelt und durch eine Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert.

Die zunächst durch Wasserdampfdestillation vorgereinigten Nitrosoverbindungen wurden mit wassergesättigtem Aether an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, anschliessend aus Aethanol bzw. Aceton zweimal unter Stickstoff umkristallisiert und bis zum Verbrauch bei  $-20^\circ$  aufbewahrt. Eine ebenso gute Reinigung gelingt durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aethanol bzw. Aceton unter Stickstoff und kurzes Schütteln der heissen Lösung mit viel Aktivkohle.

Unsere Darstellung der Phenylbutadiene haben wir früher beschrieben,<sup>1</sup> die Verbindungen wurden durch mehrfache Destillation durch eine Kolonne im Vakuum gereinigt. Die Reinheit der Produkte wurde gaschromatographisch (Golay-Säule) nachgewiesen. Ein geringer Gehalt an *cis*-Isomeren (etwa 5%) wurde bei der Kinetik berücksichtigt. Die bei Normaltemperatur festen Arylbutadiene (*p*-Methoxy-, *p*-Nitro-) und 1,4-Diphenylbutadien wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aethanol bzw. Hexan gereinigt.

Die Reinheit des mehrfach destillierten Cyclohexadiens wurde gaschromatographisch überprüft.

Die bei den Diels-Alder-Reaktionen zu erwartenden Addukte konnten in jedem Fall in Ausbeuten zwischen 75% und 95% isoliert werden.