

ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—XII¹

ZUM MECHANISMUS DER DIELS-ALDER-SYNTHESE: KINETIK DER REAKTION ZWISCHEN 1-ARYLBUTADIENEN UND NITROSOAROMATEN

G. KRESZE und W. KOSBAHN

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 31 October 1970; Received in the UK for publication 18 November 1970)

Abstract—The kinetics of Diels-Alder reactions with *p*-substituted nitroso benzenes and *p*-substituted 1-phenyl butadienes gives Hammett-reaction constants, clearly depending on the nature of the substituents. From this dependence a reaction scheme for diene synthesis with nitroso compounds is derived, describing the transition state of the reaction as an intermediate (quantitatively: as linear combination) between unpolar and zwitterionic structures. In our reactions it is an intermediate structure (depending on the substituents) between the transition states of a cyclo addition (concerted reaction) and an electrophilic addition.

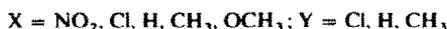
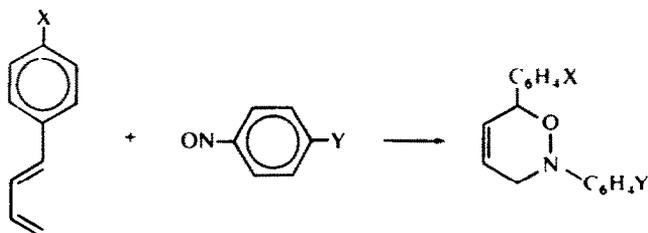
Zusammenfassung—Aus der Kinetik von Diels-Alder-Reaktionen *p*-substituierter Nitrosobenzole mit *p*-substituierten 1-Phenylbutadienen lassen sich Reaktionskonstanten nach Hammett ermitteln, die deutlich von den Arylkern-Substituenten abhängen. Aufgrund dieser Abhängigkeit wird ein Reaktionsschema für die Diensynthese mit Nitrosoverbindungen aufgestellt, das den Übergangszustand der Reaktion als Übergang (quantitativ: als Linearkombination) zwischen unpolaren und zwitterionischen Grenzstrukturen beschreibt, für die hier untersuchten Reaktionen als (von den Substituenten abhängiger) Zwischenzustand zwischen den Übergangszuständen einer Cycloaddition (concerted reaction) und einer elektrophilen Addition.

ZUR Untersuchung von Orientierungsgesetzmässigkeiten bei 2 + 4-Cycloadditionen eignet sich die Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosoverbindungen besonders gut.²

(1) Die Reaktion verläuft unter guten Ausbeuten mit einer Vielzahl von Dienen. (2) Die Relativausbeuten an den entstandenen Isomeren lassen sich NMR-spektroskopisch genau und eindeutig im Reaktionsgemisch bestimmen. Chemische Umwandlungen sind dazu nicht erforderlich und können deshalb auch nicht das Isomerenverhältnis verändern. (3) Die inhärente Polarität der Nitroso­gruppe (elektronenreiches Sauerstoffatom, elektronenärmeres Stickstoffatom) erleichtert es, aus gefundenen Orientierungsregeln Schlüsse auf den Mechanismus der Diensynthese³ zu ziehen.

Auch den Einfluss von Substituenten auf die Reaktionskinetik sollte man hier besonders gut untersuchen können. Zu diesem Zweck verfolgten wir die Kinetik der Diensynthesen von 1-Arylbutadienen mit substituierten Nitrosobenzolen unter Variation der Substituenten in beiden Reaktionspartnern in Benzol. Die Reaktionen mit *p*-Chlornitrosobenzol (Y = Cl) wurden bereits früher⁴ kinetisch untersucht.

Dass bei diesen Reaktionen nur die oben formulierten 2,6-disubstituierten Oxazinderivate und nicht auch die isomeren 2,3-disubstituierten Verbindungen gebildet werden, ist für Y = Cl bewiesen worden.⁵ Auch aus den NMR-Spektren präparativer Ansätze für Y = CH₃ (vgl. experimenteller Teil) lässt sich zeigen, dass



ausschliesslich (im Rahmen der NMR-Genauigkeit) die 2,6-substituierten Derivate entstehen. Bei den Reaktionen mit Nitrosobenzol wurde dieselbe Orientierung angenommen, was sicher berechtigt ist.

Wegen der verhältnismässig grossen Zahl der zu untersuchenden Reaktionen verwendeten wir eine zeitsparende Apparatur zur nichtisothermen Kinetik.⁶ Die Temperatur der Reaktionslösung wird dabei während der Umsetzung erhöht; so lassen sich im Prinzip aus einem einzigen Ansatz die Aktivierungsgrössen ermitteln. Zu Näherem über Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen vgl. den experimentellen Teil.

ERGEBNISSE

In Tabelle 1 sind die errechneten Aktivierungsparameter und die Geschwindigkeitskonstanten bei 30° zusammengestellt:

TABELLE 1. AKTIVIERUNGSPARAMETER UND GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Nr.	X	Y	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/(Mol. grad)]	$k_{30} \cdot 10^3$ [1/(Mol. sec)]
1	NO ₂	Cl	9.8 ± 0.2	-38	3.30
2	Cl	Cl	10.7 ± 0.2	-35	3.38
3	H	Cl	9.5 ± 0.1	-38	4.13
4	CH ₃	Cl	9.7 ± 0.1	-37	4.32
5	OCH ₃	Cl	10.0 ± 0.3	-36	6.23
6	NO ₂	H	9.3 ± 0.4	-40	2.41
7	Cl	H	10.1 ± 0.3	-38	2.07
8	H	H	9.1 ± 0.2	-41	2.16
9	CH ₃	H	10.2 ± 0.3	-37	2.44
10	OCH ₃	H	9.6 ± 0.1	-38	2.92
11	NO ₂	CH ₃	9.2 ± 0.2	-42	1.18
12	Cl	CH ₃	9.4 ± 0.1	-41	1.02
13	H	CH ₃	9.6 ± 0.6	-41	0.96
14	CH ₃	CH ₃	9.5 ± 0.3	-41	1.12
15	OCH ₃	CH ₃	10.4 ± 0.3	-38	1.15

Die Ergebnisse für die Reaktionen mit *p*-Chlornitrosobenzol (X = Cl) stimmen recht gut mit den früher erhaltenen Werten⁴ überein, weshalb wir uns hier auf jeweils einen Ansatz beschränkten. Bei den Reaktionen mit Nitrosobenzol (Y = H) und *p*-Nitrosotoluol (Y = CH₃) führten wir jeweils zwei bis fünf Parallelversuche durch; in Tabelle 1 sind die Mittelwerte aufgeführt, die aus den unterschiedlich

genauen Einzelversuchen durch Mittelwertbildung mit Gewichten ermittelt wurden. Die angegebenen Fehlergrenzen sind mittlere quadratische Fehler; die in der Tabelle nicht aufgeführten Fehlergrenzen der Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger sind im Durchschnitt dreimal so gross wie die der entsprechenden ΔH^\ddagger -Werte.

Die Werte streuen verhältnismässig stark; im allgemeinen "kompensieren" sich Aktivierungsenthalpie und -entropie. Nach Exner⁷ beweist diese Kompensation lediglich die grosse prinzipielle Korrelation zwischen den Aktivierungsparametern; die grossen Streuungen werden durch geringe experimentelle Schwankungen der Messwerte verursacht.

Die in jedem Falle stark negativen Aktivierungsentropien liegen in der gleichen Grössenordnung wie bei carbocyclischen Diensynthesen³ und 2 + 3-Cycloadditionen⁸ und lassen auf einen starren, geordneten Übergangszustand schliessen. Die Aktivierungsenthalpien sind verhältnismässig niedrig.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der 15 Reaktionen lassen sich für eine feste Reaktionstemperatur acht Zahlenwerte für Reaktionskonstanten nach der Hammettschen Gleichung^{9,10} ermitteln: fünf Werte ρ_x für die Variation der Substituenten Y am Nitrosobenzol bei konstant gehaltenem Substituenten X am Phenylbutadien und drei Werte ρ_y bei konstantem Y und Änderung des Substituenten X am Dien.

Die Hammettsche Gleichung ist im Augenblick in ihrer Bedeutung nicht mehr so unumstritten wie noch vor wenigen Jahren; wir stimmen mit der Meinung Dewars¹¹ überein, dass sie in naher Zukunft durch Konzeptionen ersetzt sein wird, die theoretisch besser fundiert sind. Als empirische Beziehung hat sich die Hammett-Gleichung jedoch bewährt, und wir verwenden sie in Ermangelung einer besseren Korrelation zwischen Struktur und Reaktionsgeschwindigkeit.

Mit den Hammettschen σ -Konstanten für die Substituenten Y ergeben sich folgende Werte ρ_x bei 30°:

X	NO ₂	Cl	H	CH ₃	OCH ₃
ρ_x	1.1 ± 0.4	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.2	1.5 ± 0.3	1.8 ± 0.3

Die Zuverlässigkeit dieser Werte ist zwar wegen der geringen Anzahl der Punkte und wegen der relativ grossen Fehlergrenzen nicht sehr gross; trotzdem lässt sich eine deutliche Zunahme der Reaktionskonstanten beim Übergang von X = NO₂ zu X = OCH₃ feststellen. Die Reaktionskonstanten liegen niedriger als die von Hamer¹² für die Addition von 2,3-Dimethylbutadien ($\rho = +2.5$) und von uns früher⁴ für die Addition von Cyclohexadien an substituierte Nitrosobenzole erhaltenen Werte ($\rho = +2.6$).

Genauere Werte lassen sich für die Hammett-Konstanten ρ_y bei festgehaltenem Dienophil erwarten, da hierbei eine grössere Zahl von Reaktionen miteinander korreliert wird. Hier ergeben sich zwei Besonderheiten: Die Korrelationen werden wesentlich besser, wenn man statt σ -Parametern die σ^+ -Konstanten nach Brown¹³ verwendet, und die Reaktionen mit X = NO₂ fallen aus der Reihe: 1-*p*-Nitrophenylbutadien reagiert stets rascher, als nach der Hammett-Beziehung zu erwarten wäre. Die Ausnahmestellung der *p*-NO₂-Verbindung ist am geringsten bei *p*-Chlornitrosobenzol, am stärksten bei *p*-Nitrosotoluol. Mit diesem Dienophilen reagiert (vor allem bei tiefen Temperaturen) auch schon *p*-Chlorphenylbutadien rascher, als die Umsetzungen mit den restlichen drei Dienen erwarten liessen. Eine Erklärung dieses Verhaltens wird unten gegeben.

Bei der Berechnung der ρ_y -Werte wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit *p*-Nitrophenylbutadien nicht berücksichtigt. Die so ermittelten Reaktionskonstanten ρ_y bei 30° betragen

Y	Cl	H	CH ₃
ρ_y	-0.27 ± 0.05	-0.167 ± 0.001	-0.08 ± 0.04

Der ρ -Wert für die Reaktionen mit *p*-Chlornitrosobenzol stimmt gut mit dem Wert überein, der sich ohne X = NO₂ aus unseren früheren Messungen⁴ ergibt (-0.28 ± 0.09 für 30°).

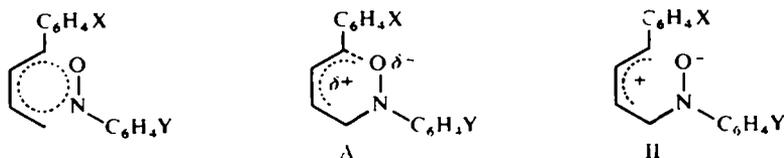
DISKUSSION

Die Kriterien für eine Cycloaddition sind erfüllt: Orientierungsspezifität, stark negative Aktivierungsentropie. Die positiven ρ_x -Werte für Variation des Dienophils bestätigen, dass i.a. eine Diensynthese mit "normalem" Elektronenbedarf³ vorliegt, bei der Akzeptorsubstituenten im Dienophil die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Man hatte früher angenommen, aus kleinen Absolutwerten Hammettscher Reaktionskonstanten (wie sie sich hier für ρ_y ergeben) dürfe man keine Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen, da sich wegen einer eventuellen Temperaturabhängigkeit der ρ -Werte bei Erreichen der "isokinetischen" Temperatur das Vorzeichen umkehren könne.^{10, 14} Exner⁷ konnte jedoch zeigen, dass das Konzept der bisher definierten isokinetischen Beziehungen falsch ist, er erkennt ausdrücklich die Bedeutung auch kleiner ρ -Werte an. Danach ist es zulässig, aus den ρ -Werten für Variation des Diens Folgendes über den Reaktionsmechanismus auszusagen:

1. Alle ρ_y -Werte sind negativ: Elektronenreichtum im Dien begünstigt die Reaktion (Diensynthese mit normalem Elektronenbedarf).
2. Die Korrelation mit σ^+ -Substituentenkonstanten ist besser als die mit σ -Werten: Es tritt eine positive Partiaalladung auf, die sich in direkter Konjugation zum aromatischen Kern befindet.
3. Da die Absolutwerte von ρ_y klein sind (zum Vergleich: Die Reaktionskonstante für die Isomerisierung von Phenylpropenylcarbinolen^{15, 16} beträgt -3), tritt nur eine sehr kleine Partiaalladung auf.
4. Die Reaktionskonstanten hängen vom Substituenten Y der Nitrosokomponente ab; der Betrag von ρ_y steigt nahezu linear mit zunehmendem Akzeptorcharakter des Dienophil-Substituenten (ausgedrückt durch den σ -Wert).

Die Aussagen 1 bis 3 bestätigen einen von uns früher aufgrund von Orientierungsregelmäßigkeiten vorgeschlagenen Mechanismus für die Diensynthese mit Nitrosoverbindungen:¹⁷ Die Reaktion verläuft über einen unsymmetrischen Übergangszustand A, die Bindung zwischen dem Stickstoffatom der Nitrosogruppe und einem



C-Atom des Diens ist im Übergangszustand stärker ausgebildet als die vom Sauerstoffatom ausgehende Bindung. Die Ähnlichkeit mit elektrophilen Additionen wird durch empirische Orientierungsregeln^{2, 18} bestätigt; die Vorzeichen der

Reaktionskonstanten und die obigen Aussagen 2 und 3 stehen damit in Übereinstimmung.

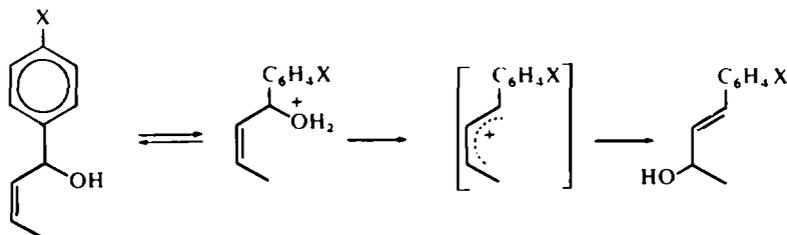
Weitergehende Aussagen erlaubt die Abhängigkeit der ρ -Werte von den Arylkernsubstituenten an Dien und Dienophil. Mit zunehmendem Donatorcharakter des Substituenten am Nitrosobenzol und steigendem Akzeptorcharakter des Diensubstituenten sinkt der Absolutwert der Reaktionskonstanten ρ_y bzw. ρ_x ; man kann in erster Näherung annehmen, dass in der gleichen Richtung die Polarität des Uebergangszustandes A absinkt. Es ist somit sinnvoll, A als Uebergangsstruktur zwischen den "Grenzstrukturen" I und II zu beschreiben. Die unpolare Form I ist der Uebergangszustand einer wahren Cycloaddition (concerted reaction), die zwitterionische Struktur II entspricht dem Zwischenprodukt bei einer offenkettigen elektrophilen Addition. Um zu quantitativen Aussagen zu gelangen, kann man die relative Lage der Uebergangsstruktur A zwischen den Grenzstrukturen I und II formal durch eine Linearkombination der Form

$$A = (1 - m) \cdot I + m \cdot II$$

beschreiben. Der Koeffizient m lässt sich natürlich nicht unmittelbar aus Experimenten entnehmen; man muss eine Eigenschaft auswählen, die für die Grenzstrukturen I und II verschieden ist, und hat die experimentell gemessene Grösse mit den Werten zu vergleichen, die man für die Grenzstrukturen postuliert hat.

An "Eigenschaften", deren Werte für die Grenzstrukturen I und II man abschätzen kann, bieten sich hier der ρ -Wert als Mass für die Beeinflussbarkeit durch Substituenten und die Aktivierungsentropie an (als ein Mass für den Ordnungsgrad). Die unpolare Form I wird einen kleinen ρ -Wert besitzen, der im folgenden in erster Näherung als Null angenommen wird; die Aktivierungsentropie ist sicher stark negativ. Die Aktivierungsentropie der polaren Struktur II wird wesentlich weniger stark negativ sein, für die Reaktionskonstanten sind grössere Werte zu erwarten.

Als Modellreaktion für den ρ_y -Wert der Grenzstruktur II (Variation des Substituenten X bei konstantem Dienophil) eignet sich die säurekatalysierte Allyllagerung von Arylpropenylcarbinolen, für die in 60% Dioxan bei 30° ein ρ -Wert von -3 (unter Verwendung der σ^+ -Konstanten) gefunden wurde.^{15,16} Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Bildung ähnlich substituierter Allylkationen wie Struktur II (schematisch dargestellt):



Mit den postulierten ρ_y -Werten 0 für I und -3 für II lassen sich aus den experimentellen ρ_y -Werten (Tab. III) folgende formale Koeffizienten m der Linearkombination ermitteln (für 30°):

Y	Cl	H	CH ₃
m	0.089	0.056	0.027

Der Übergangszustand ist demnach stets weitgehend unpolar ("near concerted" bzw. "quasi-concerted"), der elektrophile "Anteil" beträgt bei den Reaktionen mit *p*-Chlornitrosobenzol im Durchschnitt etwa 9%, mit Nitrosobenzol 6 und mit *p*-Nitrosotoluol 3%. Die relative Bevorzugung der polaren Struktur II bei den Reaktionen mit *p*-Chlornitrosobenzol ist wahrscheinlich sowohl dadurch zu erklären, dass die CN-Bindung durch die erhöhte Elektrophilie des N-Atoms verstärkt wird, als auch durch den stabilisierenden Einfluss des Akzeptors Cl auf die negative Ladung am Sauerstoff.

Man kann annehmen, dass auch die Aktivierungsentropie der Zwischenstruktur A mit dem formalen Gehalt an elektrophiler Addition gekoppelt ist; die Mittelwerte der ΔS^\ddagger -Werte einer Reaktionsserie müssten dann mit dem entsprechenden Koeffizienten bzw. dem ρ -Wert korreliert sein. Für die Umsetzungen mit konstantem Dienophil ergibt sich

Y	$\rho_y(30^\circ)$	ΔS^\ddagger gemittelt
Cl	-0.27	-37.2 \pm 0.8
H	-0.17	-38.5 \pm 0.5
CH ₃	-0.08	-40.6 \pm 0.7

Die Korrelation ist recht gut, ein Hinweis dafür, dass unsere Vorstellungen nicht unvernünftig sind. Wegen der Unsicherheit bei der Bestimmung der Aktivierungsentropien kann man jedoch die Möglichkeit einer zufälligen Korrelation nicht völlig ausschliessen.

Für die Reaktionen mit festgehaltenem Dien liess sich keine geeignete Modellreaktion mit bekanntem ρ -Wert finden. Auch hier sind ρ_x -Werte und Mittelwerte der Aktivierungsentropien ungefähr miteinander korreliert; die Aussagekraft dieser Korrelation ist jedoch gering, weil die Fehlergrenzen zu gross sind. Einem grösseren Anteil an der polaren Struktur II, kenntlich an einem höheren ρ_x -Wert, entspricht hier ebenfalls eine weniger stark negative Aktivierungsentropie.

Zu Aussagen über den Übergangszustand der Einzelreaktionen gelangt man durch folgende Überlegungen:

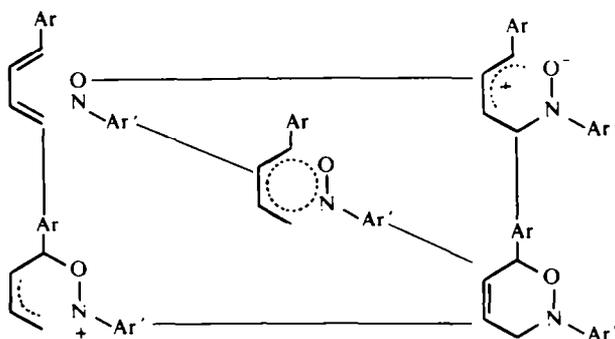
Die Reaktionskonstante ρ einer normalen Hammett-Geraden mittelt gewissermassen über Grössen, die man die individuellen Empfindlichkeiten ρ_{xy} der Einzelreaktionen gegenüber Substituenteneinflüssen nennen kann. Bei Reaktionstypen, deren Übergangszustand durch Substituenten leicht beeinflusst werden kann, wie hier für die Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosoverbindungen gezeigt wurde, ist die Reaktions"konstante" eine Funktion des Substituenten, d.h. man erhält eine gekrümmte Hammett-Kurve (vgl. die Sonderstellung von $X = \text{NO}_2$ und teilweise $X = \text{Cl}$ bei den hier untersuchten Reaktionen). Gekrümmte Hammett-Kurven werden ausser bei Diensynthesen vor allem bei Reaktionen wie der Claisen- oder Cope-Umlagerung beobachtet, die man gemeinsam mit der Diensynthese unter dem bezeichnenden Namen "no mechanism reactions" zusammengefasst hat.¹⁹ Über ein weiteres Beispiel einer nichtlinearen Hammett-Kurve vgl.²³

Die "individuellen" oder "differentiellen" Reaktionscharakteristika ρ_{xy} lassen sich aus den experimentell gemessenen Geschwindigkeitskonstanten als Steigmass der gekrümmten Hammett-Kurve im entsprechenden Punkt ermitteln. Die Kurve wird dazu vorteilhaft durch eine Ausgleichskurve, etwa eine Parabel, angenähert.

Aus den so gewonnenen ρ_{xy} -Werten lassen sich mit Hilfe der oben beschriebenen Linearkombination Aussagen über die Polarität der Einzelreaktionen gewinnen.

Wir verzichten hier auf eine detaillierte Beschreibung unserer Ergebnisse; Ausführlicheres siehe²⁰.

Das geschilderte Konzept, den Übergangszustand der Diensynthese mit Nitrosoverbindungen als formale Linearkombination eines unpolaren und eines zwitterionischen Übergangszustandes aufzufassen, lässt sich noch in zwei Richtungen erweitern. Einerseits kann man das Ausmass der Bindungsbildung berücksichtigen, andererseits kann eine dipolare Struktur mitverwendet werden, die man sich durch nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms gebildet denken kann. Bei C=C-Dienophilen entspräche diese Reaktionsweise der bekannten "Diensynthese mit inversem Elektronenbedarf";³ die nachstehende Mitteilung²¹ wird zeigen, dass dieser Mechanismus auch bei Nitrosoverbindungen auftritt. Insgesamt lässt sich folgendes Schema aufstellen:



Beim Übergang von links nach rechts wird die vom N-Atom ausgehende Bindung zunehmend geschlossen, von oben nach unten die vom O-Atom ausgehende Bindung; das Ausmass der gesamten Bindungsbildung steigt von links oben nach rechts unten. Der Übergangszustand einer speziellen Reaktion kann innerhalb des quadratischen Schemas im Prinzip jede beliebige Position einnehmen, die von der Art der Substituenten abhängt. Die experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, dass die Übergangszustände der meisten hier untersuchten Reaktionen innerhalb eines kleinen, zentralen Bereichs rechts oberhalb der Mitte liegen (vgl. Tab. I). Lediglich die Reaktionen 6 (X = NO₂, Y = H), 11 (X = NO₂, Y = CH₃) und 12 (X = Cl, Y = CH₃) scheinen bereits auf der Diagonalen oder im Bereich der inversen Diensynthese zu liegen.

Ein ähnliches Reaktionsschema für die carbocyclische Diensynthese kann voraussichtlich einige der bisher noch offenen Fragen³ lösen; analoge Überlegungen können vielleicht dazu beitragen, den Mechanismus anderer "no mechanism reactions" anschaulich zu verstehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen. Die Nitrosobenzole wurden nach der Wasserdampfdestillation durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt. Die Arylbutadiene⁵ wurden entweder durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol und Hexan

gereinigt ($X = \text{NO}_2$ und OCH_3) oder durch Destillation, Tieftemperaturkristallisation aus Methanol und erneute Destillation ($X = \text{Cl}$, H und CH_3 ; der gaschromatographisch nachgewiesene Restgehalt an—bei der Diensynthese nicht reagierenden—*cis*-Isomeren zwischen 3 und ca 6% wurde bei der Auswertung berücksichtigt). Das Lösungsmittel Benzol wurde an Aluminiumoxid chromatographiert und fraktioniert.

Die Anfangskonzentrationen der Reaktanten waren etwa 10–25 mMol/l an Dien und 5–7 mMol/l an Nitrosoverbindung. Die Nitrosoverbindung wurde im Unterschuss eingesetzt, um ihr einerseits die Möglichkeit zur vollständigen Reaktion zu geben (andernfalls wäre die Auswertung erschwert worden) und um andererseits die Bildung von 1:2-Addukten⁵ zu unterdrücken. Wegen der Polymerisationsfreudigkeit der Diene und der Zersetzlichkeit der Nitrosoverbindungen wurden die Lösungen der Reaktanten jeweils erst unmittelbar vor der Messung hergestellt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde spektralphotometrisch durch Bestimmung der Extinktion im Absorptionsmaximum der Nitrosogruppe bei 735–750 nm verfolgt; Extinktionswerte wurden alle 5, 10 oder 15 min abgelesen. Innerhalb der gesamten Messzeit von 2 bis 4 Stunden stieg die Reaktionstemperatur linear⁶ von 15–20° auf 45–50°. Die Reaktionen wurden bis zu einem Umsatz von durchschnittlich 45%, höchstens 70% verfolgt, da man bei höheren Umsätzen mit Nebenreaktionen rechnen muss.⁴

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe eines Computerprogramms (Programmiersprache ALGOL), das die experimentelle Umsatz-Zeit-Kurve numerisch differenziert und die Aktivierungsparameter durch Ausgleichsrechnung ermittelt.⁶

Präparative Ansätze für die Reaktionen mit p-Nitrosotoluol. Die Reaktionen mit $Y = \text{CH}_3$ wurden präparativ durchgeführt, um die Additionsrichtung zu untersuchen. Es wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet: Je etwa 0.03 Mol *p*-Nitrosotoluol und 1-Arylbutadien werden in insgesamt ca 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Rückfluss erhitzt (76°), bis die grüne Farbe der Nitrosoverbindung verschwunden ist. Im ¹H-Kernresonanzspektrum der Rohprodukte (Gerät: Varian A 60; Lösungsmittel CCl_4 ; interner Standard Tetramethylsilan bei $\delta = 0.0$) lässt sich neben einem einheitlichen Diels-Alder-Addukt unter Zersetzung der Nitrosoverbindung entstandenes *p,p'*-Azoxytoluol nachweisen; ausserdem bilden sich 3–5% eines Nebenproduktes (wahrscheinlich 1:2-Addukt^{5, 22}). Die Hauptprodukte lassen sich nach mehrfachem Kristallisieren aus Methanol und Hexan in etwa 40–60% Reinausbeute gewinnen.

Die Reinausbeuten an den Addukten sowie ihre Schmelzpunkte und Analysenwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

TABELLE 2. ADDUKTE AUS 1-ARYLBUTADIENEN UND *p*-NITROSOTOLUOL

X	Ausb.	Schmp.	Summenformel Molekulargew.		Analyse (%)			
					C	H	N	Cl
NO ₂	40%	67°	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃ (296.3)	ber.	68.90	5.44	9.45	
				gef.	68.75	5.40	9.53	
Cl	46%	88°	C ₁₇ H ₁₆ ClNO (285.8)	ber.	71.45	5.64	4.90	12.41
				gef.	71.34	5.61	4.90	12.65
H	54%	66°	C ₁₇ H ₁₇ NO (251.3)	ber.	81.24	6.82	5.57	
				gef.	80.81	6.81	5.59	
CH ₃	51%	80°	C ₁₈ H ₁₉ NO (265.4)	ber.	81.47	7.22	5.28	
				gef.	81.67	7.14	5.42	
OCH ₃	57%	102°	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ (281.4)	ber.	76.84	6.81	4.98	
				gef.	76.88	6.85	5.17	

Aus den NMR-Signalen (Tab. 3) lässt sich eindeutig die Struktur der Addukte beweisen⁵: Es handelt sich in allen Fällen um 2-*p*-Tolyl-6-aryl-3,6-dihydrooxazine-1,2. Die NMR-Signale der entsprechenden 2,3-disubstituierten Isomeren konnten in keinem Fall gefunden werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Forschungstiftung für die Unterstützung der Arbeit und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Überlassung von Rechenzeit am Digitalrechner TR4.

TABELLE 3. NMR-SIGNALE DER ADDUKTE MIT *p*-NITROSOTOLUOL

X	NO ₂	Cl	H	CH ₃	OCH ₃	relative Intensität	Zuordnung
1.	2:24	2:25	2:26	2:26	2:26	3	Ar-CH ₃
2.				2:33		3	Ar'-CH ₃
3.					3:73	3	Ar'-OCH ₃
4.	3:77	3:77	3:80	3:78	3:78	2	-CH ₂ -N
5.	5:49	5:40	5:50	5:45	5:43	1	CH-O-
6.	5:99	5:96	5:99	5:97	5:98	2	-CH=CH-
7.	6:91	6:90	6:91	6:89	6:89	4	-C ₆ H ₄ CH ₃
8.	7:74	7:25	7:30	7:09	7:26	4 bzw. 5	-C ₆ H ₄ X

LITERATUR

- ¹ XI vgl. G. Kresze, J. Firl und H. Braun, *Tetrahedron* **25**, 4481 (1969)
- ² Übersicht: G. Kresze und J. Firl, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11** (2), 245 (1969)
- ³ J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967)
- ⁴ G. Kresze, J. Firl, H. Zimmer und U. Wollnik, *Tetrahedron* **20**, 1605 (1964)
- ⁵ G. Kresze und J. Firl, *Ibid.* **19**, 1329 (1963)
- ⁶ G. Kresze, W. Kosbahn und J. Winkler, *Z. Anal. Chem.* **231** (1), 1 (1967)
- ⁷ O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **29**, 1094 (1964)
- ⁸ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963)
- ⁹ H. Jaffé, *Chem. Revs* **53**, 191 (1953)
- ¹⁰ J. Leffler und E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, New York (1963)
- ¹¹ M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry* S.421 ff. New York (1969)
- ¹² J. Hamer, M. Ahmad und R. E. Holliday, *J. Org. Chem.* **28**, 3034 (1963)
- ¹³ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Org. Chem.* **22**, 485 (1957)
- ¹⁴ J. Leffler, *Ibid.* **20**, 1202 (1955)
- ¹⁵ E. Braude und E. Stern, *J. Chem. Soc.* 1096 (1947)
- ¹⁶ l.c.10, S.208
- ¹⁷ J. Firl und G. Kresze, *Tetrahedron Letters* 1163 (1965)
- ¹⁸ G. Kresze und W. Kosbahn, *Liebigs Ann.* **731**, 67 (1970)
- ¹⁹ S. Rhoads in de Mayo, *Molecular Rearrangements* I, S.655. New York (1963)
- ²⁰ W. Kosbahn, *Dissertation Technische Hochschule München* (1968)
- ²¹ G. Kresze, H. Saitner, J. Firl und W. Kosbahn, *Tetrahedron* **27**, 1941 (1971)
- ²² J. Hamer und R. E. Bernard, *J. Org. Chem.* **28**, 1405 (1963)
- ²³ D. F. Bender, Th. Thippeswamy und W. L. Rellahan, *Ibid.* **35**, 939 (1970)