

ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—XIII¹

ZUM MECHANISMUS DER DIELS-ALDER-SYNTHESE: KINETIK UND ORIENTIERUNG DER REAKTION VON NITROSOBENZOL MIT 4-ARYLBUTADIEN-1-CARBONSÄUREESTERN

G. KRESZE, H. SAITNER, J. FIRL und W. KOSBAHN
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

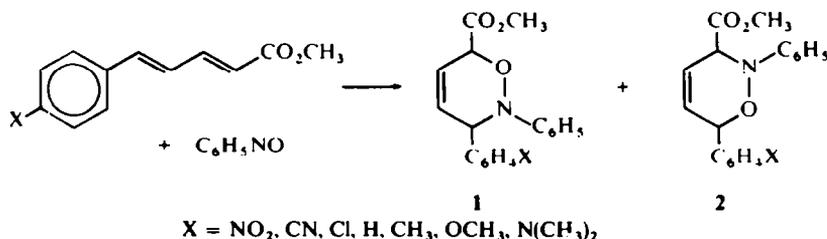
(Received in Germany 31 October 1970; Received in the UK for publication 18 November 1970)

Abstract—2-Phenyl-3-aryl-6-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazines (1) and, generally in lower yields, 2-phenyl-6-aryl-3-methoxycarbonyl-dihydro-oxazines (2) are formed by reaction of nitrosobenzene with 1-methoxycarbonyl-4-arylbutadienes. Chromatography on basic alumina yields substituted pyrroles 3 from 1, and substituted α -pyrones 4 from 2. A general reaction scheme explains the complicated influence of substituents on isomer ratio and rates; the formation of isomer 2 with negative substituents is similar to an "inverse" diene synthesis.

Zusammenfassung—Bei der Reaktion von Nitrosobenzol mit 4-Arylbutadien-1-carbonsäuremethylestern entstehen 2-Phenyl-3-aryl-6-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazine (1) und in meist geringerer Menge 2-Phenyl-6-aryl-3-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazine (2). Aus den Oxazinderivaten 1 bilden sich durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid Pyrrolderivate 3, aus 2 Cumalinderivate 4 (α -Pyrone). Die komplexe Substituentenabhängigkeit von Isomenverhältnissen und Reaktionsgeschwindigkeiten lässt sich durch ein allgemeines Reaktionsschema erklären; bei akzeptorsubstituierten Dienen entspricht die Bildung des Isomeren 2 in ihrem Mechanismus einer "inversen" Diensynthese.

4-PHENYL-1,3-BUTADIEN-1-CARBONSÄUREMETHYLESTER liefert bei der Diensynthese mit Nitrosoverbindungen² die beiden möglichen Dihydrooxazin-Isomeren 1,2 (im Gegensatz zu 1-Phenylbutadien) in vergleichbaren Ausbeuten.³ Die Reaktion ist deshalb gut geeignet, den Einfluss von Arylkernsubstituenten auf Richtung und Geschwindigkeit der Addition zu untersuchen und Beiträge zum Feinmechanismus der Diensynthese mit Heterodienophilen zu liefern.

Als Dienophil wählten wir Nitrosobenzol, als Diene den unsubstituierten 4-Phenylbutadien-1-carbonsäuremethylester und seine in p-Stellung durch eine Nitro-, Cyan-, Chlor-, Methyl-, Methoxy- und Dimethylaminogruppe substituierten Derivate.



Additionsrichtung. Die Ausbeuteverhältnisse an den Isomeren 1 und 2 konnten aus den ¹H-NMR-Spektren der Produktgemische ermittelt werden. Charakteristische, bei den Isomeren gut voneinander getrennte und dadurch genau integrierbare Signale

sind die Singulets der Ester-Methylgruppen sowie die Multipletts der Protonen an C-3 und C-6. Die ermittelten Isomerenverhältnisse (Ausbeuten an Isomerem 1) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

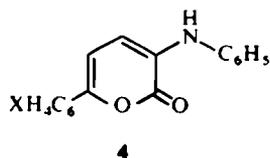
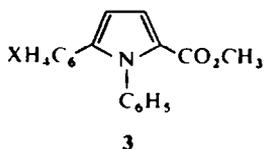
TABELLE 1. ISOMERENVERHÄLTNISSE

X	Lösungsmittel	Temperatur	% Isomeres 1
NO ₂	CHCl ₃	Zimmertemp. (ZT)	57
CN	Benzol	20°	60·7
CN	Benzol	40°	66·6
Cl	CHCl ₃	ZT	77
Cl	Benzol	20°	76·4
Cl	Benzol	40°	77·1
H	Pyridin	ZT	90
H	CHCl ₃	ZT	85
H	Methanol	20°	83·7
H	Äther	ZT	81
H	CCl ₄	ZT	80
H	CH ₂ Cl ₂	ZT	80
H	Benzol	20°	79·9
H	Benzol	40°	78·8
H	Dimethylsulfoxid	ZT	76
H	Aceton	20°	75·5
CH ₃	CHCl ₃	ZT	81
CH ₃	Benzol	20°	81·1
CH ₃	Benzol	40°	80·7
OCH ₃	CHCl ₃	ZT	76
OCH ₃	Benzol	20°	77·9
OCH ₃	Benzol	40°	78·4
N(CH ₃) ₂	Benzol	20°	66·4
N(CH ₃) ₂	Benzol	40°	69·8

Die Angaben für die in Benzol, Methanol und Aceton durchgeführten Reaktionen sind die Mittelwerte aus 4 oder 5 unabhängigen Ansätzen.

Dass die Zusammensetzung der Produktgemische kinetisch kontrolliert ist, beweisen Umlagerungsversuche: Ein in reiner Form isoliertes Isomeres 1 (X = H) wurde in Dichlormethan 30 Stdn. auf 40° erhitzt, ein reines Addukt 2 (X = N(CH₃)₂) 4 Wochen in Benzol auf 40°. In beiden Fällen konnten danach NMR-spektroskopisch keine messbaren Mengen des entgegengesetzten Isomeren gefunden werden. Drei gleichartige Ansätze (X = H in Chloroform) führten bei der Aufarbeitung nach 1, 2 und 3 Wochen zum selben Isomerenverhältnis.

Bei der Chromatographie an basischem Aluminiumoxid gehen die Cycloaddukte 1 mit guten Ausbeuten in 1,5-diarylsubstituierte Pyrrol-2-carbonsäureester 3 über, die Addukte 2 in substituierte 3-Amino- α -pyrone 4. Der Primärschritt bei diesen



Reaktionen⁴ ist die Abspaltung des Protons in Nachbarstellung zur Methoxycarbonylgruppe, darauf erfolgt Ringspaltung an der N—O-Bindung und erneuter Ringschluss unter Eliminierung von Wasser bzw. Methanol.

Kinetik der Addition. Wegen der ungünstigen Lösungseigenschaften des *p*-Nitrophenylbutadiencarbonsäuremethylesters wurden nur die Reaktionen mit X = CN, Cl, H, CH₃, OCH₃ und N(CH₃)₂ kinetisch untersucht. Alle Reaktionen wurden in Benzol isotherm bei 20, 25, 30, 35 und 40°C durchgeführt, die Addition an das unsubstituierte Dien (X = H) zusätzlich in Aceton und Methanol bei 20°. Die Abnahme der Nitrosobenzolkonzentration wurde spektralphotometrisch verfolgt (Messung der Durchlässigkeit im Absorptionsmaximum der Nitrosogruppe bei 755 nm).

Dass die Diels-Alder-Reaktion von Nitroverbindungen eine Reaktion zweiter Ordnung ist, zeigten bereits frühere Arbeiten.^{5,6} Auch die hier untersuchten Reaktionen folgen dem Zeitgesetz 2. Ordnung bis zu etwa 60% Umsatz; die bei höheren Umsätzen gefundenen Abweichungen sind wohl auf zunehmende Nebenreaktionen zurückzuführen. Die Kinetik der Reaktionen wurde aus diesem Grunde in der Regel bis zu etwa 40% Umsatz gemessen.

Aus den experimentellen Messwerten der Durchlässigkeit wurden durch Ausgleichsrechnung (durchgeführt auf einem Elektronenrechner Telefunken TR4) Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtreaktion berechnet, dazu unter Berücksichtigung der Isomerenverhältnisse individuelle Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für die Bildung der Addukte 1 und 2 (Tabelle 2; die Angaben sind Mittelwerte aus jeweils zwei Ansätzen). Bei den Reaktionen mit X = OCH₃, CH₃, H und Cl. für die die Orientierung bei 20 und 40° nahezu identisch ist, wurden die Relativausbeuten bei 20° zugrundegelegt, während für X = N(CH₃)₂ und CN die bei 20 und 40° gefundenen Isomerenverhältnisse und durch Interpolation gewonnene Zwischenwerte verwendet wurden.

TABELLE 2. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Reaktionstemperatur, Lösungsmittel		X = N(CH ₃) ₂ OCH ₃ CH ₃ H Cl CN					
		Geschwindigkeitskonstanten in 10 ⁻⁵ l/(Mol. sec)					
40°, Benzol	k_1	11.22	10.8	10.2	9.41	6.20	6.40
	k_2	4.85	3.05	2.38	2.22	1.92	3.21
35°, Benzol	k_1	8.51	6.60	6.71	6.22	4.78	4.07
	k_2	3.81	1.87	1.57	1.47	1.48	2.16
30°, Benzol	k_1	4.35	5.06	4.84	4.44	2.62	2.17
	k_2	2.03	1.44	1.13	1.05	0.81	1.23
25°, Benzol	k_1	3.18	2.90	2.72	2.44	1.78	1.48
	k_2	1.53	0.82	0.63	0.58	0.55	0.89
20°, Benzol	k_1	1.66	1.68	1.59	1.42	1.18	0.95
	k_2	0.84	0.48	0.37	0.34	0.37	0.62
20°, Aceton	k_1	—	—	—	0.60	—	—
	k_2	—	—	—	0.19	—	—
20°, Methanol	k_1	—	—	—	0.86	—	—
	k_2	—	—	—	0.17	—	—

Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und -entropien ΔS^\ddagger der Reaktionen wurden ebenfalls durch Ausgleichsrechnung ermittelt; die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 3. AKTIVIERUNGSPARAMETER

Substituent X	Bildung des Isomeren 1		Bildung des Isomeren 2	
	ΔH^\ddagger kcal/Mol	ΔS^\ddagger cal/(Mol. grad)	ΔH^\ddagger kcal/Mol	ΔS^\ddagger cal/(Mol. grad)
N(CH ₃) ₂	17.0	-22	15.6	-29
OCH ₃	16.0	-26	16.0	-28
CH ₃	16.3	-25	16.3	-28
H	16.6	-24	16.6	-27
Cl	15.1	-30	15.1	-32
CN	17.0	-24	14.7	-33

Die Fehlergrenzen sind etwa 0.5–0.8 kcal/Mol bei den Angaben für die Aktivierungsenthalpien und ca. 2 cal/(Mol. grad) bei den Aktivierungsentropien.

DISKUSSION

Da die Substituenten in *p*-Stellung stehen, ist eine sterische Wechselwirkung zwischen Reaktionszentrum und Substituent unwahrscheinlich; die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten werden allein durch polare und mesomere Effekte hervorgerufen.

Bei den Aktivierungsparametern bestätigt der stets negative Wert der Aktivierungsentropie (-22 bis -33 cal. grad⁻¹. Mol⁻¹), dass eine wahre Cycloaddition vorliegt, deren Übergangszustand starr ist. Ein Trend in Abhängigkeit von den Substituenten lässt sich nur bei der Aktivierungsentropie für die Bildung von **2** erkennen: Die Reaktion mit X = H scheint den höchsten Wert von ΔS^\ddagger zu besitzen, während zunehmender Akzeptor- oder Donatorcharakter des Substituenten die Aktivierungsentropie verringert. Alle ΔS^\ddagger -Werte für die Bildung des Isomeren **2** liegen niedriger als die entsprechenden Werte für die Bildung von **1**.

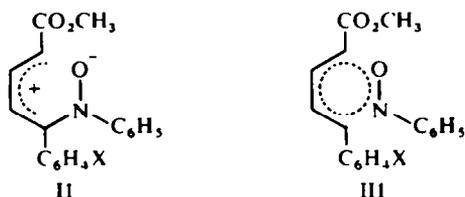
Es liegt nahe, auf beide Reaktionsserien (Bildung von **1** und **2**) die Hammettsche Gleichung^{7,8} anzuwenden (über berechnete Kritik am Konzept der Hammett-Gleichung siehe,⁹ vgl. auch¹). Für die Bildung des Isomeren **1** gilt die Hammett-Beziehung, wenn auch mit relativ grosser Streuung (vgl. Abb I). Die Korrelation mit σ -Konstanten ist besser als die mit σ^+ -Konstanten,¹⁰ z.B. beträgt der Korrelationskoeffizient für die Reaktionen bei 35° mit σ -Werten 0.977, mit σ^+ -Werten 0.919. Es ergeben sich folgende Reaktionskonstanten:

Reaktionstemperatur	40°	35°	30°	25°	20°
Reaktionskonstante (mit σ)	-0.20 ± 0.06	-0.22 ± 0.02	-0.24 ± 0.10	-0.24 ± 0.04	-0.18 ± 0.04

Die Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich; die Reaktionskonstante ρ_1 für die Bildung von 1 ist also nicht temperaturabhängig. Als Mittelwert ergibt sich

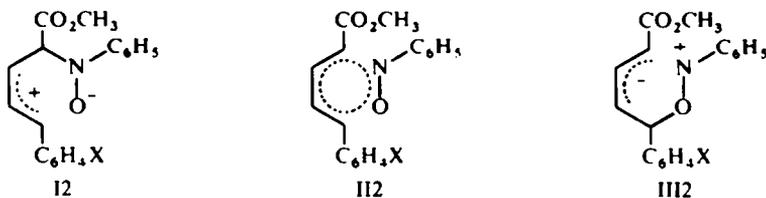
$$\rho_1 = -0.22 \pm 0.01.$$

ρ_1 ist negativ, die Entstehung von 1 kann demnach als "normale" Diensynthese bezeichnet werden, bei der Donatorsubstituenten im Dien die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Der Absolutwert der Reaktionskonstanten ρ_1 ist jedoch klein. In Analogie zu unserer Behandlung der Diensynthese mit Nitrosoaromaten und 1-Arylbutadienen¹ lässt sich daher der Übergangszustand bei der Bildung der Isomeren 1 am besten als Zwischenstruktur zwischen den Grenzformen einer elektrophilen Addition der Nitrosogruppe an das Dien (II) und einer wahren Cycloaddition (III) formulieren, wobei der Anteil der Struktur II klein ist.



Für die Bildung der Isomeren 2 lassen sich weder mit σ - noch mit σ^+ -Konstanten lineare Hammett-Beziehungen herstellen; die Korrelationskoeffizienten liegen bei etwa 0.5. Trägt man die Werte $\log k_2$ gegen die σ^+ -Konstanten der Substituenten auf, so erhält man eine gekrümmte Hammett-Kurve (Abb I).

Am plausibelsten erklären lässt sich dieses Verhalten durch eine kontinuierliche Änderung des Reaktionsmechanismus beim Übergang von Donator- zu Akzeptor-substituenten. Wir nehmen an, dass sich der Übergangszustand jeder Reaktion als Zwischenstruktur zwischen folgenden drei Grenzstrukturen beschreiben lässt:



Die Struktur I2 entspricht dem Zwischenprodukt einer elektrophilen Addition des N-Atoms der Nitrosogruppe an das Dien; für die Reaktionskonstante wäre ein negativer Wert unter Verwendung der σ^+ -Konstanten zu erwarten. Analog stellt die Form III2 das Zwischenprodukt der nucleophilen Addition des O-Atoms der Nitrosogruppe an das Dien dar (positive Reaktionskonstante mit σ -Parametern); II2 ist der Übergangszustand einer wahren Cycloaddition (concerted reaction), bei der keine Ladungstrennung erfolgt und für die wir deshalb eine Reaktionskonstante vom Wert Null annehmen.

Der Übergangszustand jeder Einzelreaktion hat bestimmte, die Reaktion charakterisierende Anteile an den Grenzstrukturen. Ein halbquantitatives Mass für die Stellung eines bestimmten Übergangszustandes zwischen den Grenzstrukturen

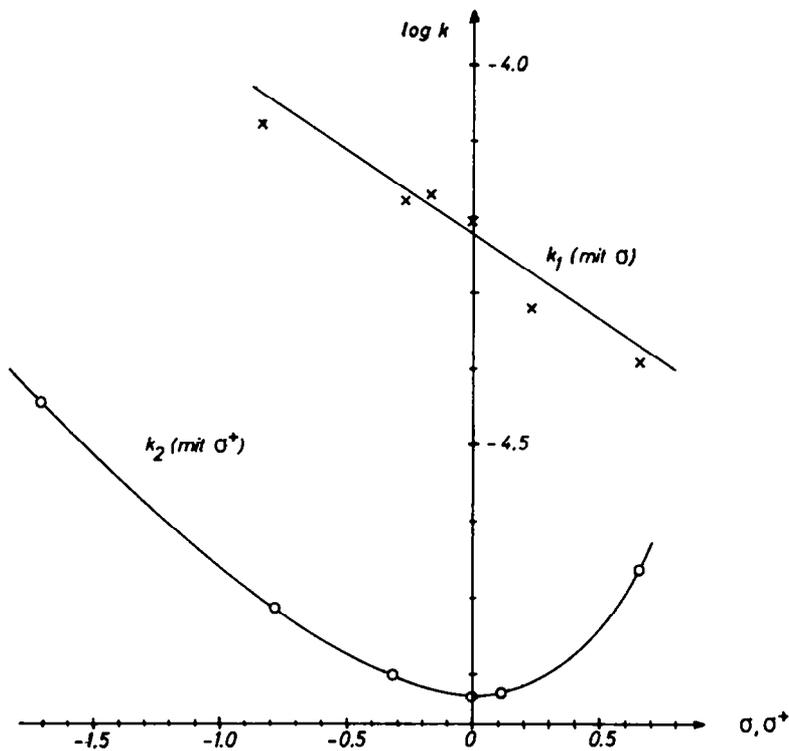


ABB 1. Hammett-Kurven bei 35°

ist eine "individuelle" oder "differentielle" Reaktionskonstante ρ_{2x} , die die Änderung der Geschwindigkeit einer Einzelreaktion mit bestimmtem X bei einer formalen differentiellen Änderung des Substituenten X angibt.

Die Grössen ρ_{2x} lassen sich aus der experimentellen gekrümmten Hammettkurve (Abb. I) als Steigung der Tangente an die Kurve im entsprechenden Punkt X erhalten. Nähert man die gekrümmte Kurve durch den Ansatz

$$\log k_x = A\sigma_x\sigma_x^+ + B\sigma_x^+ + C$$

an (dabei ist $C = \log k_H$ und $A\sigma_x + B = \rho_{2x}$), so erhält man durch Ausgleichsrechnung für jede Temperatur und für jeden Substituenten einen Wert von ρ_{2x} . Eine Temperaturabhängigkeit der ρ_{2x} -Werte lässt sich nicht feststellen; als Mittelwerte ergeben sich

X	ρ_{2x}
N(CH ₃) ₂	-0.22
OCH ₃	-0.07
CH ₃	-0.04
H	0
Cl	+0.06
CN	+0.17

In der Reihe der *p*-substituierten 4-Arylbutadien-1-carbonsäureester nimmt also der elektrophile Charakter des Übergangszustandes der Reaktion mit Nitrosobenzol bei der Bildung des Isomeren 2 mit abnehmendem Donatorcharakter des

Substituenten ab, während sich bei zunehmendem Akzeptorcharakter des Substituenten der Übergangszustand dem einer nucleophilen Addition nähert. Diese Reaktionsweise (vor allem bei $X = \text{CN}$) entspricht einer "Diensynthese mit inversem Elektronenbedarf", die somit nicht nur bei der Diensynthese mit $\text{C}=\text{C}$ -Dienophilen,¹¹ sondern auch mit Nitrosoverbindungen auftreten kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Präparative Arbeiten

Darstellung der Diene. Folgende drei Wege beschritten wir zur Synthese der Arylbutadiencarbonsäureester:

(A) Darstellung der Carbonsäure durch Kondensation des entsprechenden substituierten Zimtaldehyds mit Malonsäure in Pyridin¹² und nachfolgende Veresterung mit Methanol;

(B) Reformatsky-Synthese (vgl.¹³) mit substituiertem Benzaldehyd and γ -Bromcrotonsäuremethylester,¹⁴

(C) Wittig-Synthese¹⁵ mit substituiertem Benzaldehyd und Triphenylmethoxycarbonylallyl-phosphoniumbromid.¹⁶ Beim Verfahren C entsteht neben dem gewünschten 1-*trans*-3-*trans*-Dien auch die isomere 1-*trans*-3-*cis*-Verbindung, die jedoch aufgrund ihrer besseren Löslichkeit leicht zu entfernen ist.

In Tabelle 4 sind für die synthetisierten Diene die Darstellungsverfahren, Reinausbeuten und Schmelzpunkte zusammengestellt (vgl.¹³).

TABELLE 4. DARSTELLUNG DER DIENE

X	Darstellungsverfahren	Ausbeute (%)	Schmelzpunkt des Diens
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	B	25 (unrein)	----
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C	20	156°
OCH_3	A	25	} 126°
OCH_3	B	28	
CH_3	A	13	} 100°
CH_3	B	33	
H	A	25	71°
Cl	A	17	132°
CN	C	21	175°
NO_2	A	22	186°

Elementaranalysen wurden für die durch Akzeptorgruppen substituierten Diene durchgeführt:

4-*p*-Chlorphenyl-butadien-1-carbonsäuremethylester ($X = \text{Cl}$) ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (222.7) Ber: C, 64.73; H, 4.98. Gef: C, 64.51; H, 4.79%).

4-*p*-Cyanphenyl-butadien-1-carbonsäuremethylester ($X = \text{CN}$) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (213.2) Ber: C, 73.23; H, 5.20; N, 6.57. Gef: C, 72.49; H, 5.06; N, 6.62%).

4-*p*-Nitrophenyl-butadien-1-carbonsäuremethylester ($X = \text{NO}_2$) ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (233.2) Ber: C, 61.80; H, 4.75; N, 6.01. Gef: C, 61.58; H, 4.81; N, 5.99%).

Bildung der Addukte (1, 2). Für präparative Ansätze wurden zwischen 3 und 8 mMol Dien und ein leichter Überschuss an Nitrosobenzol in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 1, Temperaturangabe ZT) gelöst und bei Raumtemperatur zwischen 5 und 40 Tagen stehengelassen; die Konzentrationen waren etwa 0.1 bis 1 Mol/l. Andere Versuche dienten dazu, das Isomerenverhältnis genau zu ermitteln (Tab. 1, Temperaturangaben 20° und 40°). Hierzu wurden Ansätze von 100 mg Dien und der doppelten molaren Menge an Nitrosobenzol (Konzentrationen wie bei den kinetischen Versuchen, siehe unten) 4 bis 9 Wochen lang im Thermostaten auf 20 bzw. 40° gehalten.

Die ^1H -Kernresonanzspektren der rohen Produktgemische (gemessen mit dem Gerät Varian A60; Lösungsmittel CDCl_3 ; interner Standard Tetramethylsilan bei $\delta = 0.0$) liefern auf bequeme Weise die

Relativausbeuten an den Isomeren (Tab. 1). Das Signal der Ester-Methylgruppe liegt in den Ausgangsdienen bei $\delta = 3.7$ ppm, in den Isomeren 2 bei 3.55 ppm. Die Signale der Methinprotonen an C-3 und C-6 der Addukte liegen für die Isomeren 1 zwischen 5.0 und 5.15 ppm, für die Isomeren 2 bei 5.0 (Proton an C-3) und 5.5 ppm (Proton an C-6).

Die präparative Trennung von 1 und 2 ist schwierig; nur die beiden Addukte an das unsubstituierte Dien ($X = H$) und das Isomere 2 mit $X = N(CH_3)_2$ konnten durch fraktionierte Kristallisation analysenrein erhalten werden. Die Umlagerungsprodukte, substituierte Pyrrole 3 (aus 1) und α -Pyrone 4 (aus 2) lassen sich jedoch leicht voneinander trennen; sie beweisen die Strukturen der Addukte eindeutig, so dass wir auf umfangreichere Trennversuche verzichteten.

2,3-Diphenyl-6-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazin (1, $X = H$) Smp. 123° (aus Methanol) ($C_{18}H_{17}NO_3$ (295.4) Ber: C, 73.20; H, 5.80; N, 4.74. Gef: C, 73.09; H, 5.54; N, 4.83%).

2,6-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazin (2, $X = H$) Smp. 84° (aus Methanol) $C_{18}H_{17}NO_3$ (295.4) Ber: C, 73.20; H, 5.80; N, 4.74. Gef: C, 73.80; H, 5.69; N, 4.88%).

2-Phenyl-6-*p*-dimethylaminophenyl-3-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazin (2, $X = N(CH_3)_2$) Smp. 122° Zers (aus Methanol) ($C_{20}H_{22}N_2O_3$ (338.4) Ber: C, 70.98; H, 6.55; N, 8.27. Gef: C, 70.79; H, 6.53; N, 9.29%).

Darstellung der Pyrrole 3 und α -Pyrone 4. Die rohen Produktgemische werden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in trockenem Benzol gelöst und an der 15fachen Menge an neutralem oder basischem Al_2O_3 (Woelm) chromatographiert; das Eintreten der Reaktion wird durch Erwärmung der Säule angezeigt. Eine Trennung der Reaktionsprodukte wird in der Regel durch verschiedene Eluatiionsmittel erreicht: die Pyrrolderivate 3 werden mit Benzol, die α -Pyrrolderivate 4 danach mit Essigester oder Methylchlorid eluiert. Nur bei den Verbindungen mit $X = N(CH_3)_2$ und $X = CN$ ist eine Trennung erst durch fraktionierte Kristallisation zu erreichen (Lösungsmittel Isopropanol oder Essigester).

Die erzielten Ausbeuten an den Pyrrolderivaten 3 (bezogen auf eingesetztes Dien) sowie die Schmelzpunkte, das zum Umkristallisieren verwendete Lösungsmittel, die langwelligsten Absorptionen im Sichtbaren bzw. UV (in Äthanol) und die Analysenwerte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

In Tabelle 6 sind die entsprechenden Daten für die α -Pyrrolderivate 4 zusammengestellt:

TABELLE 5. PYRROLDERIVATE 3

X	Ausb. in %	Smp. (Kristallismittel)	UV/VIS-Maximum in $kK = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon$)	Summenformel (Molekulargewicht)	Berechnete Gefundene C	H	N
$N(CH_3)_2$	5	114° (Isopropanol)	31.9 (4.41)	$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320.4)	74.98 75.02	6.29 6.47	8.74 8.78
OCH_3	50	131° (80% Äthanol)	33.8 (4.36)	$C_{19}H_{17}NO_3$ (307.4)	74.25 74.18	5.58 5.56	4.56 4.37
CH_3	53	153° (80% Äthanol)	34.1 (4.37)	$C_{19}H_{17}NO_2$ (291.4)	78.33 78.05	5.88 5.80	4.81 4.82
H	45	136° (80% Äthanol)	34.4 (4.35)	$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3)	77.96 78.01	5.45 5.13	5.05 5.25
Cl	9	175° (80% Äthanol)	34.1 (4.39)	$C_{18}H_{14}ClNO_2$ (311.8)	69.35 69.38	4.53 4.55	4.49 4.25
CN	4	212° (Aceton)	31.0 (4.35)	$C_{19}H_{14}N_2O_2$ (302.3)	75.48 75.34	4.67 4.75	9.27 9.31
NO_2	41	138° (Äthanol)	28.8 (4.20)	$C_{18}H_{14}N_2O_4$ (322.3)	67.08 67.13	4.38 4.41	8.69 8.62

Durchführung der kinetischen Messungen. Das Nitrosobenzol und die verwendeten Diene wurden durch vielfaches Umkristallisieren gereinigt. Benzol wurde durch Chromatographie an basischem Al_2O_3 , Methanol durch Magnesium und Aceton durch P_2O_5 von Wasserspuren befreit; alle Lösungsmittel wurden danach mehrfach fraktioniert.

Das gesamte Reaktionsvolumen war stets 50 ml, Nitrosobenzol wurde in doppelter molarer Menge des Diens eingesetzt. Die Konzentrationen wurden durch die Löslichkeit der Diene begrenzt; in Tabelle 7

TABELLE 6. α -PYRONDERIVATE 4

X	Ausb. in %	Smp. (Kristallis. mittel)	UV/VIS-Maximum in kK (log ϵ)	Summenformel (Molekulargewicht)	Berechnete Gefundene		Analysenwerte	
					C	H	N	N
N(CH ₃) ₂	13	176° (Essigester)	24.2 (4.46)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (306.4)	74.49	5.92	9.14	
					74.14	5.94	9.23	
OCH ₃	14	141° (Methanol)	25.8 (4.45)	C ₁₈ H ₁₅ NO ₃ (293.3)	73.71	5.15	4.56	
					74.18	5.09	4.73	
CH ₃	7	155° (MA*)	26.1 (4.42)	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ (277.3)	77.96	5.45	5.05	
H	6	134° (MA*)	26.3 (4.43)	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.3)	77.79	5.58	5.01	
					77.55	4.98	5.32	
Cl	2	203° (MA*)	26.0 (4.45)	C ₁₇ H ₁₂ ClNO ₂ (297.7)	77.42	4.99	5.35	
					68.58	4.06	4.70	
CN	15	226° (Aceton)	24.2 (4.48)	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ (288.3)	68.36	3.98	5.03	
					74.99	4.20	9.72	
NO ₂	33	233° (Aceton)	23.2 (4.49)	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₄ (308.3)	75.36	4.33	10.03	
					66.23	3.92	9.09	
					65.99	4.26	9.08	

* Methanol + Aceton 10:1

TABELLE 7. KONZENTRATIONEN BEI DEN KINETISCHEN VERSUCHEN

X	Dienkonzentration im Rk.gemisch (Mol/l)	ml Dien-Lösung	Nitrosobenzol-konz. im Rk.gemisch (Mol/l)	ml Nitrosobenzollösung
N(CH ₃) ₂	0.06	40	0.12	10
OCH ₃	0.1	25	0.2	25
CH ₃	0.1	25	0.2	25
H	0.1	25	0.2	25
Cl	0.1	40	0.2	10
CN	0.048	40	0.096	10

sind die Konzentrationen im Reaktionsgemisch und die Lösungsmittelvolumina zusammengestellt, in denen die entsprechenden Mengen der Reaktanten gelöst wurden.

Zu Beginn eines Ansatzes wurden die Lösungen der Reaktionsteilnehmer in einem Zwischenkelrohr gemischt und in einen thermostatisierten 50-ml-Schliffkolben überführt. In Abständen von etwa 30 Minuten bis zu mehreren Stunden wurde jeweils 1.0 ml Reaktionslösung entnommen, auf das 10- (bei X = N(CH₃)₂ und X = CN) oder 25fache Volumen verdünnt und in einem UV-Spektrometer (Zeiss PMQII) vermessen. Für jeden Ansatz führten wir zwischen 10 und 18 Messungen durch.

Unseren Dank aussprechen möchten wir der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die Unterstützung der Arbeit und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Überlassung von Rechenzeit am Digitalrechner TR4.

LITERATUR

- XII. vgl. G. Kresze und W. Kosbahn, *Tetrahedron* **27**, 1931 (1971)
- Übersicht: G. Kresze und J. Firl, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11** (2), 245 (1969)
- G. Kresze und J. Firl, *Tetrahedron Letters* 1163 (1965)
- J. Firl und G. Kresze, *Chem. Ber.* **99**, 3695 (1966)
- J. Hamer und R. E. Bernard, *J. Org. Chem.* **28**, 2034 (1963)
- G. Kresze, J. Firl, U. Wollnik und H. Zimmer, *Tetrahedron* **20**, 1605 (1964)

- ⁷ H. Jaffé. *Chem. Revs* **53**, 191 (1953)
- ⁸ J. Leffler. E. Grunwald. *Rates and Equilibria of Organic Reactions*. New York (1963)
- ⁹ M. J. S. Dewar. *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry* S.421 ff. New York (1969)
- ¹⁰ H. C. Brown and Y. Okamoto. *J. Org. Chem.* **22**, 485 (1957)
- ¹¹ J. Sauer. *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967)
- ¹² A. Riedel. *Liebigs Ann.* **361**, 99 (1908)
- ¹³ F. Bohlmann. *Chem. Ber.* **90**, 1519 (1957)
- ¹⁴ K. Ziegler *et al.*. *Liebigs Ann.* **551**, 80 (1942)
- ¹⁵ Übersicht: A. Maercker, *Org. Reactions* **14**, 270 (1965)
- ¹⁶ H. H. Inhoffen *et al.*. *Chem. Ber.* **88**, 1850 (1956)