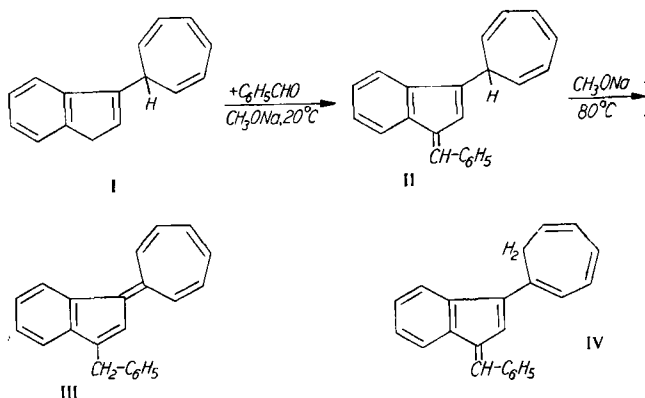
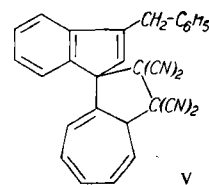


aufgespalten ist, während für IV eine Spin-Spin-Aufspaltung von einigen Hz zu erwarten wäre.



III ist unter Luftausschluß längere Zeit haltbar. Mit Tetra-cyanäthylen bildet es schon bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten ein farbloses Monoaddukt, Fp $153^\circ C$; dieses ist in Cyclohexan stabil, dissoziiert aber in Acetonitril rasch, in Tetrahydrofuran langsamer in seine Bestandteile. Auf Grund des UV-Spektrums glauben wir, daß es sich um V, das Produkt einer 1.3-Addition handelt. Die Darstellung des einfachen 8-Benzyl-sesquifulvalens auf diesem Wege ist uns bislang noch nicht geglückt.



Prof. Dr. A. Lüllinghaus danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 2. Februar 1961 [Z 45]

¹⁾ H. Prinzbach, Angew. Chem. 73, 169 [1961]. — ²⁾ W. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 415, 274 [1906]; H. M. Wüest, ebenda 415, 291 [1906].

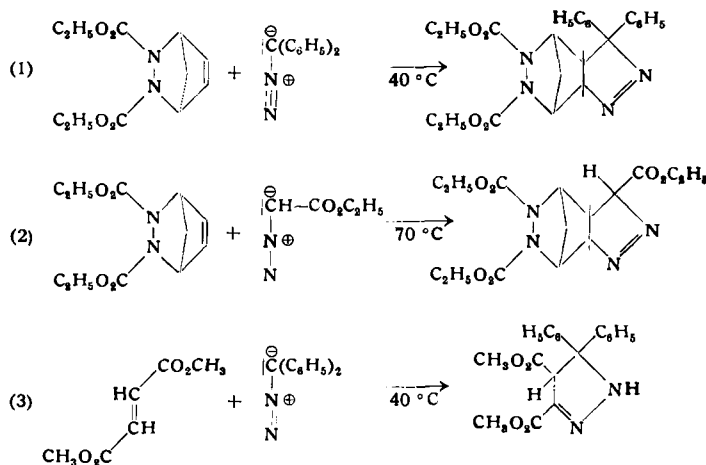
Kinetik und Mechanismus der 1.3-dipolaren Additionen der Diazoalkane

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. H. STANGL,
Dr. H. J. STURM und H. WAGENHOFER

Institut für Organische Chemie der Universität München

α,β -Ungesättigte Ketone, Carbonsäureester und Nitrile addieren Diazoalkane unter Bildung von Pyrazolinen, während nicht-konjugierte Olefine resistent sind. Dem trug ein Zweistufenmechanismus¹⁾ Rechnung, aus dessen geschwindigkeitsbestimmendem, erstem Schritt ein mesomeriestabilisiertes Zwitterion hervorgeht. Kinetische Studien sind jedoch nur mit dem Schema der 1.3-dipolaren Addition²⁾, d. h. des unmittelbar zum Ring führenden, einstufigen Mehrzentrenprozesses, vereinbar.

Die Geschwindigkeitskonstanten (in l/Mol·sec) der Pyrazolin-Ringschlüsse (1) bis (3) erwiesen sich als nur wenig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig (Tabelle 1). Während die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe geschwindigkeitsmäßig stark von der Polarität des Solvens profitieren sollte, entspricht



Lösungsmittel	Dielektrizitäts-konst.	(1) $10^4 k_2$	(2) $10^4 k_2$	(3) $10^4 k_2$
Cyclohexan	2,0	3,00	1,59	—
Benzol	2,2	2,43	0,97	1,44
Dioxan	2,2	2,93	1,39	1,15
Essigester	6,0	2,27	1,10	1,25
Methylglykol	17,2	3,64	1,13	3,70
Cyclohexanon	18,3	—	1,70	—
Äthanol	24,3	4,37	0,62	5,24
Aceton	20,7	2,38	—	1,10
Acetonitril	37,5	2,61	1,09	2,63
Dimethylformamid	37,6	2,90	1,70	2,45

Tabelle 1

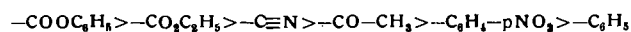
der geringe Einfluß der Erwartung für die Mehrzentrenaddition, bei der die beiden neuen Bindungen in einer cyclischen Elektronenverschiebung gleichzeitig entstehen. Die Aktivierungsentropien (in Dimethylformamid) betrugen -33 cal/Grad für Reaktion (1) und -39 cal/Grad für (3), die Aktivierungsenthalpien $13,0$ bzw. $8,5$ kcal/Mol. Dies steht mit der hohen Ordnung des Übergangszustandes von Mehrzentrenprozessen in Einklang.

Auch der ungewöhnlich große Einfluß sterischer Faktoren ist nur mit der 1.3-dipolaren Addition vereinbar. Die Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von Diphenyldiazomethan an Olefine und Acetylene in Dimethylformamid bei $40^\circ C$ erstrecken sich über mehr als 4 Zehnerpotenzen (Tabelle 2) und erlauben folgende Schlüsse:

Dipolarophil	$10^5 k_2$ (l/Mol·sec)
Konjugierte Alkene	
1.1-Diphenyl-äthylen	0,27
Benzalacetone	0,72
Zimtsäure-äthylester	1,25
Styrol	1,40
Crotonsäure-äthylester	2,46
p-Nitro-zimtsäure-äthylester	8,00
Methacrylsäure-äthylester	50,5
Maleinsäure-dimethylester	68,5
Acrylnitril	434
Acrylsäure-äthylester	707
trans-Dibenzoyläthylen	979
Fumarsäure-dimethylester	2450
Acrylsäure-phenylester	2500
Maleinsäureanhydrid	5830
Gespannte Alkene	
Norbornen	2,86
Dicyclopentadien	3,45
endo-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester	5,28
2.3-Diaza-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester	29
Alkine	
Phenylacetylen	1,18
Propinal-dl-n-propyl-acetal	2,22
Phenylpropionsäure-äthylester	3,33
Propionsäure-methylester	1065
Acetyldicarbonsäure-diäthylester	9680

Tabelle 2

1. Jegliche Konjugation erhöht die Aktivität des olefinischen Dipolarophils, wobei folgende Abstufung erkennbar ist:



2. Mit steigendem Raumanpruch nimmt die Aktivität des Dipolarophils ab. Die Einführung einer α -Methylgruppe vermindert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Acrylsäureesters um den Faktor 14, während eine β -Methylgruppe (Crotonsäureester) gar ein Absinken auf $1/280$ zur Folge hat.

Eingegangen am 9. Februar 1961 [Z 49]

¹⁾ Vgl. B. Eistert, Angew. Chem. 54, 99, 127 [1941]; R. Huisgen, ebenda 67, 439 [1955]. — ²⁾ R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese, Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 73; Proc. chem. Soc. [London], im Druck.