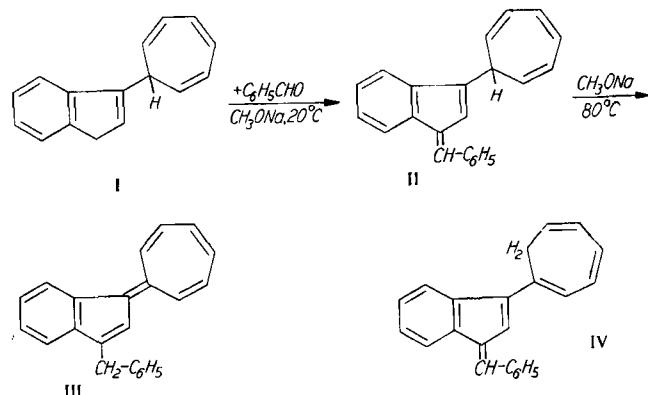
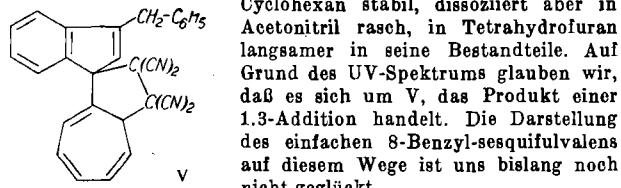


aufgespalten ist, während für IV eine Spin-Spin-Aufspaltung von einigen Hz zu erwarten wäre.



III ist unter Luftausschluß längere Zeit haltbar. Mit Tetra-cyanäthylen bildet es schon bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten ein farbloses Monoaddukt, F_p 153 °C; dieses ist in



Prof. Dr. A. Lüttringhaus 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].

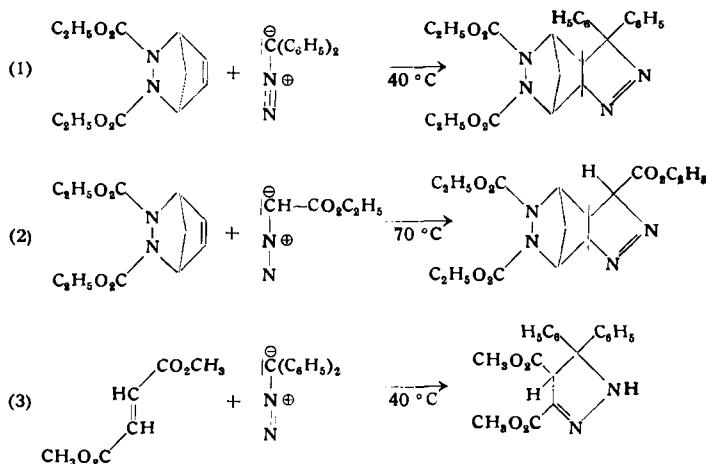
Kinetik und Mechanismus der 1,3-dipolaren Additionen der Diazoalkane

*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 Diazolkane 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 1/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	Dielektrizitätskonst.	(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
Methylglykoh	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) betragen -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 °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
Benzalaceton	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
<i>trans</i> -Dibenzoyläthylen	979
Fumarsäure-dimethylester	2450
Acrylsäure-phenylester	2500
Maleinsäureanhydrid	5830
Gespannte Alkene	
Norbornen	2,86

Gespannte Alkene

Norbornen	2,86
Dicyclopentadien	3,45
endo-Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-	5,28
dicarbonsäure-(5,6)-dimethylester	
2,3-Diaza-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-	29
dicarbonsäure-(2,3)-diäthylester	

Alkine

Phenylacetylen	1,18
Propinal-dl-n-propyl-acetal	2,22
Phenylpropioläure-äthylester	3,33
Propioläure-methylester	1065
Acetylendicarbonäure-diäthylester	9680

Tabelle 2

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

$$-\text{COOC}_6\text{H}_5 > -\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{CO}-\text{CH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_4-\text{pNO}_2 > -\text{C}_6\text{H}_5$$

2. Mit steigendem Raumanspruch 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.