

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 2 · SEITE 69–108

21. JANUAR 1967

Die Spindichteverteilung im 2,4,6-Triphenylphenoxy

von K. DIMROTH, A. BERNDT, F. BÄR, R. VOLAND UND A. SCHWEIG^[1]

Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie und quantenmechanischen Näherungsrechnungen wurde die Verteilung des ungepaarten Elektrons auf die am π -Elektronensystem des 2,4,6-Triphenylphenoxy-Radikals beteiligten 24 Kohlenstoffatome und das Sauerstoffatom ermittelt. Die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums des Triphenylphenoxyls wurde mit Hilfe von in peripheren Phenylringen ganz oder teilweise deuterierten Triphenylphenoxylen gedeutet. Zur Kontrolle der Resultate daran anschließender quantenmechanischer Näherungsrechnungen wurden die ESR-Spektren von Triphenylphenoxylen aufgenommen, die am C¹-, C²-, C³- oder C⁴-Atom des zentralen Ringes mit ¹³C markiert worden waren. Die Spindichtevertteilung gestattet eine erste Diskussion der ¹⁷O-Kopplungskonstanten des ¹⁷O-markierten Triphenylphenoxyls und anderer ¹⁷O-markierter organischer Radikale.

Bei der Dehydrierung von 2,4,6-Triphenylphenol^[1] und vieler anderer 2,4,6-triarylierter Phenole^[2] in alkalischem oder neutralem Milieu entstehen Phenoxy-Radikale, die sich durch ungewöhnliche Stabilität auszeichnen. Sie reagieren nicht mit Sauerstoff und lassen sich trotz ihrer hohen Oxidationspotentiale^[3] in organischen Lösungsmitteln längere Zeit unverändert aufbewahren. Die Blockierung der reaktionsfähigen 2-, 4- und 6-Stellungen durch Arylreste erschwert wie beim 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy^[4] die Addition oder Substitu-

tion. Da aber die sterische Hinderung durch Phenylgruppen kleiner ist als durch tert.-Butylgruppen, muß die Minderung des sterischen Effektes durch einen elektronischen Effekt überkompenziert sein, der auf einer Beteiligung der π -Elektronensysteme der Phenylreste beruht: Beim 2,4,6-Triphenylphenoxy kann sich das ungepaarte Elektron auf 25 Atome verteilen gegenüber nur sieben Atomen im Phenoxyl oder in alkylsubstituierten Phenoxylen.

Die Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie^[5] liefert die Möglichkeit, die Verteilung des ungepaarten Elektrons auf die einzelnen Atome zu bestimmen. Im folgenden wird gezeigt, wie man in einem so komplizierten Molekül wie dem 2,4,6-Triphenylphenoxy aufgrund der aus den ESR-Spektren abgelesenen Kopplungskonstanten mit semiempirischen Beziehungen zwischen diesen Konstanten und Spindichten die Verteilung des Radikalelektrons ermitteln kann. Von entscheidender Bedeutung war hierbei, daß es präparative Wege gab, 2,4,6-Triphenylphenoxye herzustellen, die an definierten Stellen durch Isotope markiert waren^[6].

Aus Protonen-Hyperfeinstruktur-ESR-Spektren können grundsätzlich nur Spindichten protonentragender Kohlenstoffatome bestimmt werden. Zur Ermittlung der Spindichten an den übrigen, den sogenannten „blinden“^[7] Atomen eines Radikals kann man quantenmechanische Näherungsrechnungen in der Weise durchführen,

[*] Prof. Dr. K. Dimroth
Dr. A. Berndt
Dr. F. Bär
Dipl.-Chem. R. Volland
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg
335 Marburg/Lahn
Bahnhofstraße 7
Dr. A. Schweig
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg
335 Marburg/Lahn
Biegenstraße 12

[1] K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, *Chem. Ber.* 90, 2058 (1957); K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, *Liebigs Ann. Chem.* 624, 51 (1959); K. Dimroth u. A. Berndt, *Angew. Chem.* 76, 434 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 385 (1964).

[2] K. Dimroth, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.

[3] F. W. Steuber u. K. Dimroth, *Chem. Ber.* 99, 258 (1966); K. Dimroth u. K. J. Kraft, *ibid.* 99, 264 (1966).

[4a] C. D. Cook, *J. org. Chemistry* 18, 261 (1953).

[4b] C. D. Cook u. M. Fraser, *J. org. Chemistry* 29, 3716 (1964).

[4c] E. Müller u. K. Ley, *Chemiker-Ztg.* 80, 618 (1956).

[4d] E. Müller, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, H. D. Spanagel, H. B. Stegmann u. B. Teissier, *Tetrahedron* 21, 227 (1965).

[5] Einführende Übersicht: F. Schneider, K. Möbius u. M. Plato, *Angew. Chem.* 77, 888 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 819 (1965).

[6] K. Dimroth, A. Berndt u. R. Volland, *Chem. Ber.* 99, 3040 (1966).

daß die Ergebnisse den experimentellen Spindichten der protonentragenden Kohlenstoffatome optimal angepaßt werden. Am Beispiel des *p*-Benzosemichinons wurde jedoch gezeigt^[7], daß man damit zu falschen Spindichten für die „blinden“ Atome kommen kann. Wir haben daher die berechneten Spindichten der „blinden“ Atome mit Hilfe einiger ¹³C-markierter 2,4,6-Triphenylphenoxye überprüft und diese bestätigen können. Aus der experimentell gesicherten Spindichteverteilung und der gefundenen ¹⁷O-Kopplungskonstanten^[8] war schließlich eine Aussage über den Zusammenhang von ¹⁷O-Kopplungskonstanten und Spindichten am Sauerstoff möglich.

1. Protonen-Hyperfeinstruktur-ESR-Spektrum des 2,4,6-Triphenylphenoxyls

Das ESR-Spektrum des 2,4,6-Triphenylphenoxyls (1) besteht aus etwa 100 Protonen-Hyperfeinstruktur-Linien ungefähr gleichen Abstands (Abb. 1)^[a]. Eine

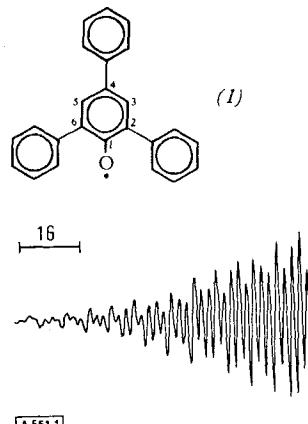


Abb. 1. ESR-Spektrum des 2,4,6-Triphenylphenoxyls in Benzol bei 50 °C.

Gliederung der Hyperfeinstruktur-Linien in Gruppen, die eine Analyse des Spektrums aufgrund charakteristischer Intensitätsverhältnisse ermöglichte^[9], ist nicht zu erkennen. Da außerdem mehrere Gruppen mit gleicher Anzahl gleichwertiger Protonen vorhanden sind, ist eine Zuordnung von Kopplungskonstanten aus dem ESR-Spektrum von (1) (Abb. 1) allein nicht möglich. Die genaue Betrachtung eines in der Abszisse gedehnten Spektrums ergibt, daß die kleinste Kopplungskonstante 0,37 G beträgt.

Zur Ermittlung der übrigen Kopplungskonstanten und zur Zuordnung der Konstanten zu den Protonen von (1) stellten wir die deuterierten 2,4,6-Triphenylphenoxye (2) bis (5) dar^[b].

[7] M. R. Das u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 42, 1350 (1965).
[8] K. Dimroth, F. Bär u. A. Berndt, Angew. Chem. 77, 217 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 240 (1965).

[a] Diese Hyperfeinstruktur wurde erstmals von K. H. Haussner aufgelöst (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 636 (1961)). B. A. Arbusov, L. M. Kataeva, E. G. Kataev u. A. V. Iljasov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 360; Chem. Abstr. 57, 11079 (1962), fanden nur eine einzige Linie; vermutlich wurde nicht unter Sauerstoff-Ausschluß gemessen.

[9] F. Schneider u. K. Möbius, Z. Naturforsch. 18b, 1111 (1963).

	R ²	R ⁴	R ⁶
(2) [c]	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅
(3)	C ₆ D ₅	C ₆ H ₅	C ₆ D ₅
(4)	C ₆ D ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(5)	C ₆ H ₅	C ₆ D ₅	C ₆ H ₅

Da die Kopplungskonstante a_k eines Kerns k dem Quotienten aus magnetischem Moment μ_k und Kernspin I_k proportional ist (Gl. I)^[12], führt Deuterium wegen seines kleineren magne-

$$a_k = \frac{8\pi \mu_k}{3 I_k} \rho_k(o) \quad (I)$$

$\rho_k(o)$ = Netto-Spindichte aller Elektronen am Kern k

tischen Moments ($\mu_{k,D} = 0,85738 \mu_{k,B}$; $\mu_{k,B}$ = Bohrsches Kernmagneton) und seines größeren Kernspins ($I_{k,D} = 1$) zu 6,514 mal kleineren Kopplungskonstanten als Wasserstoff ($\mu_{k,H} = 2,79267 \mu_{k,B}$; $I_{k,H} = 1/2$).

Werden Wasserstoffatome an solchen Kohlenstoff-Atomen, an denen eine geringe Spindichte vorliegt, durch Deuteriumatome ersetzt, so kann dies zu einer Vereinfachung des Spektrums führen, da die durch die verbleibenden Protonen verursachten Hyperfeinstruktur-Linien dann unter Umständen gruppenweise auftreten.

a) Protonen-Kopplungskonstante des zentralen Kerns

Da die Hyperfeinstruktur-Linien der Deuteriumatome des 2,4,6-Tris(pentadeuteriophenyl)phenoxyls (2) nicht aufgelöst werden, finden wir im ESR-Spektrum dieses Radikals nur drei breite Linien (Abb. 2). Aufgrund des Intensitätsverhältnisses von etwa 1:2:1 kann die

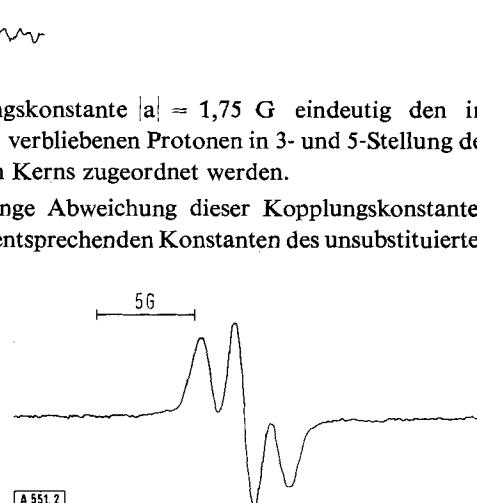


Abb. 2. ESR-Spektrum des 2,4,6-Tris(pentadeuteriophenyl)phenoxyls in Benzol bei 50 °C.

[b] Über einen Teil der Ergebnisse wurde bei der EUCHEM-Konferenz über ESR-Spektroskopie vom 28. März bis 2. April 1965 in Cirencester, Gloucestershire, England, vorgetragen.

[c] J. S. Hyde, Varian Associates, Palo Alto, California, fand aus dem ENDOR [10]-Spektrum, daß in (2) die Phenylreste an C² und C⁶ nicht vollständig deuteriert sind. Einen Mindergehalt von etwa 22% D ergibt auch die Deuterium-Analyse. Bei der Synthese aus Hexadeuteriobenzol (>99 Atom-% D) und 2,4,6-Trijodophenol nach N. Kharasch [11] muß also ein teilweiser Austausch von D gegen H stattgefunden haben.

[10] J. S. Hyde, J. chem. Physics 43, 1806 (1965).

[11] N. Kharasch, W. Wolf, T. J. Erpelding, P. G. Naylor u. L. Tokes, Chem. and Ind. 1962, 1720.

[12] E. Fermi, Z. Physik 60, 320 (1930); A. Abragam u. M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 135 (1951).

Phenoxyls, die 1,8^[13] oder 1,9 G^[14] beträgt, steht in Einklang mit der auch an anderen Radikalen beobachteten Tatsache, daß Phenyl-Substituenten nur einen geringen Einfluß auf die Spindichten der zur Verknüpfungsstelle benachbarten Kohlenstoffatome haben^[4b], 4d, 15, 16].

b) Kopplungskonstanten der Protonen des Phenyl-Substituenten an C⁴

Das ESR-Spektrum des 2,6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphenoxyls (3) (Abb. 3) besteht aus einem Sextett der ungefährigen Intensitätsverteilung 1:5:10:10:5:1, das fünf Protonen mit der Kopplungskonstanten |a| = 1,75 G^[d] zugeordnet werden muß.

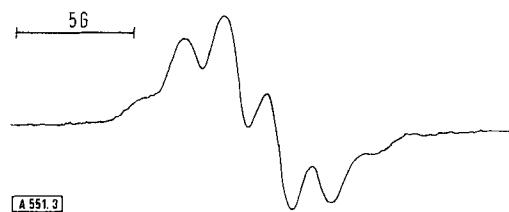


Abb. 3. ESR-Spektrum des 2,6-Bis(pentadeuteriophenyl)-4-phenylphenoxyls in Benzol bei 60 °C.

Zwei dieser Protonen sind uns bereits als Protonen der 3- und 5-Stellung bekannt, die restlichen drei müssen vom Substituenten in 4-Stellung herrühren. Wir ordnen sie den ortho- und para-Stellungen zu, da in allen bekannten Radikalen mit Phenylsubstituenten^[15, 16a, 17] die Kopplungskonstanten der o- und p-Protonen der Phenylringe zwei- bis dreimal größer sind als die der m-Protonen.

Die Kopplung mit den meta-Protonen des 4-Phenylkerns führt im ESR-Spektrum von (3) (Abb. 3) nicht zu einer aufgelösten Hyperfeinstruktur. Aus der Linienbreite von 0,88 G kann man abschätzen, daß die Aufspaltungskonstante kleiner als 0,7 G sein muß.

Mit Hilfe des SESRS-Rechenprogramms^[18] kann man ESR-Spektren aus Kopplungskonstanten und der experimentellen Linienbreite rekonstruieren. Wir haben fünf Kopplungskonstanten zu 1,75 G konstant gehalten und die Konstante a_m der zwei meta-Protonen des 4-Phenyl-Substituenten variiert: 0,50 G ≤ a_m ≤ 0,80 G (Intervall: 0,05 G) und 0,62 G ≤ a_m ≤ 0,68 G (Inter-

[13] T. J. Stone u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1964, 213.

[14] W. T. Dixon u. R. O. C. Norman, J. chem. Soc. (London) 1964, 4857.

[15] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 41, 284 (1964).

[16a] P. B. Ayscough, F. P. Sargent u. R. Wilson, J. chem. Soc. (London) 1963, 5418.

[16b] E. A. C. Lucken, J. chem. Soc. (London) 1963, 5123.

[d] Die Fehlerbreite kann in diesem Fall bis zu einem Viertel der Linienbreite von 0,88 G betragen [9]; J. S. Hyde [c] wird über die Ermittlung genauerer Kopplungskonstanten für (1) mit Hilfe der ENDOR-Methode [10] und weiterer von uns dargestellter deuterierter 2,4,6-Triphenylphenoxyde in Kürze berichten.

[17] Z. B. D. C. Reitz, J. chem. Physics 30, 1364 (1959); 34, 701 (1961); H. Ueda, J. physic. Chem. 68, 1304 (1964).

[18] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 38, 1999 (1963).

vall: 0,02 G). Die beste Übereinstimmung von berechnetem und experimentellem Spektrum erhält man für a_m = 0,64 G.

c) Kopplungskonstanten der Protonen der Phenyl-Substituenten an C² und C⁶

Zur vollständigen Deutung des ESR-Spektrums von (1) fehlen nun noch die Kopplungskonstanten der Protonen der Phenyl-Substituenten in 2- und 6-Stellung. Ein Vergleich der Gesamtausdehnungen der Spektren von (1) – ca. 13 G, von (2) – ca. 8 G, von (3) – ca. 12 G sowie von (4) – ca. 12 G und von (5) – ca. 8 G – gibt einen Hinweis auf ihre Größenordnung. (Die Hyperfeinstruktur der Spektren der Radikale (4) und (5) konnte nicht aufgelöst werden.)

In der Verminderung ΔA der Gesamtausdehnung kommt die Verkleinerung der Kopplungskonstanten durch Deuterium-Substitution gemäß Gl. (II) zum Aus-

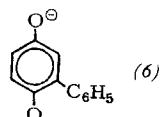
$$\Delta A = \sum_{i=1}^n (1 - 1/6,514) |a_i^H| \quad (II)$$

druck, wobei n die Zahl der Protonen angibt, die gegen Deuterium ausgetauscht sind.

Für den Phenylring in 4-Stellung kann diese Verminderung aus den experimentellen Konstanten (Abb. 4) zu 5,5 G berechnet werden. Um diesen Betrag sollte die Gesamtausdehnung des Spektrums von (2) kleiner als die von (3) sowie von (5) kleiner als die von (1) sein, was befriedigend mit dem Experiment übereinstimmt.

Die Differenz von nur 1 G zwischen der Gesamtausdehnung der Spektren von (1) und (4) oder (3) zeigt, daß die Kopplungskonstanten der Phenylringe in 2- und 6-Stellung wesentlich kleiner als die des 4-Phenylkerns sein müssen. Dies ist infolge der sterischen Behinderung dieser Ringe durch das Sauerstoffatom, die zu einer starken Verdrillung gegenüber dem Zentralkern führen muß, auch zu erwarten.

Wie eingangs erwähnt, beträgt die kleinste Kopplungskonstante von (1) 0,37 G. In Analogie zu allen bekannten Radikalen mit Phenyl-Substituenten^[15, 16a, 17] kann diese Konstante den meta-Protonen der 2,6-Substituenten zugeordnet werden. Für die ortho- und para-Protonen kann dann aufgrund der allgemeinen Erfahrung, daß a_o ≈ a_p ≈ 2 a_m ist, eine Kopplungskonstante von 0,7–0,8 G vorausgesagt werden.



Von allen Radikalen ist das Phenyl-p-benzosemichinon (6)^[15] am besten mit (1) vergleichbar, da es ebenfalls einen Phenyl-Substituenten in Nachbarschaft zum Sauerstoff enthält. Die Kopplungskonstanten der Protonen des Phenyl-Substituenten betragen hier a_o = a_p = 0,29 G und a_m = 0,16 G. Legt man (wegen der sicher ähnlichen Verdrillung des Phenyl-Substituenten) bei

(1) das gleiche Verhältnis o,p:m für (1) zugrunde, so erhält man für die *o*- und *p*-Protonen der 2,6-Phenylringe eine Kopplungskonstante von 0,7 G [d]. Damit gewinnt man die in Abbildung 4 zusammengefaßten Kopplungskonstanten für (1).

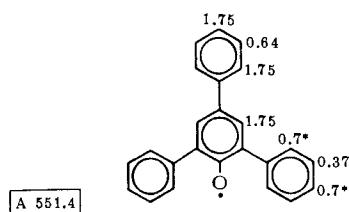


Abb. 4. Protonen-Kopplungskonstanten des 2,4,6-Triphenylphenoxyls (1). (Die Werte mit Stern sind geschätzt worden.)

2. Spindichteverteilung der protonentragenden Kohlenstoffatome

Nach McConnell^[19] ist die Protonen-Kopplungskonstante a^H proportional zur Spindichte ρ^C an dem Kohlenstoffatom, welches das betrachtete Proton trägt (siehe Gl. (III)).

$$a^H = Q^{C-H} \rho^C \quad (\text{III})$$

Für die Proportionalitätskonstante Q^{C-H} benutzen wir den Wert -27 G, der nach den neuesten Ergebnissen den früher meist verwendeten Werten zwischen -23 und -24 G vorzuziehen ist^{[7, 20] [e]}. Da die Vorzeichen von Protonen-Kopplungskonstanten nur schwierig bestimmt werden können, muß man sich meist mit der experimentellen Ermittlung der Beträge der Spindichten der Kohlenstoffatome begnügen. In Abbildung 5 sind die Beträge der Spindichten der 17 protonentragenden Kohlenstoffatome des 2,4,6-Triphenylphenoxyls zusammengestellt.

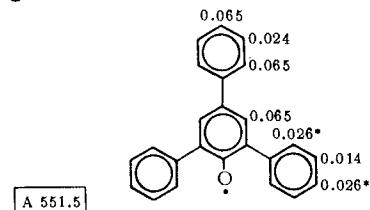


Abb. 5. Beträge der Spindichten der protonentragenden Kohlenstoffatome des 2,4,6-Triphenylphenoxyls (1). (Die Werte mit Stern sind geschätzt worden.)

3. Berechnung der Spindichteverteilung nach McLachlan

Um auch die Spindichten der Atome zu erhalten, die kein Proton tragen, führten wir MO-Rechnungen nach dem SCF-Verfahren von McLachlan^[21] durch. Diese

[19] H. M. McConnell, J. chem. Physics 24, 764 (1956).

[20] L. C. Snyder u. T. Amos, J. chem. Physics 42, 3670 (1965); K. Möbius, Z. Naturforsch. 20a, 1102 (1965).

[e] Auf $Q^{C-H} = -27$ G sind auch die sogenannten Sigma-Pi-Parameter von Das und Fraenkel^[7] bezogen, die bei der Berechnung von ^{13}C -Kopplungskonstanten aus Spindichten (siehe Abschn. 4) benutzt werden.

[21] A. D. McLachlan, Molecular Physics 3, 233 (1960).

Methode hat gegenüber der HMO Methode^[22] den Vorteil, durch Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung mit dem Experiment besser übereinstimmende Spindichteverteilungen vorherzusagen. Insbesondere werden auch negative Spindichten erhalten, wie sie experimentell eindeutig nachgewiesen werden konnten^[23].

Für den Parameter von McLachlan wurde bei allen Rechnungen der übliche Wert $\lambda = 1,2$ eingesetzt. Das Coulombintegral des O-Atoms $\alpha_O = \alpha_C + h\beta_{CC}$ und das Resonanzintegral $\beta_{CO} = k\beta_{CC}$ der C–O-Bindung sowie die Verdrillungswinkel der Phenyl-Substituenten gegenüber dem Zentralring φ_4 (4-Stellung) und $\varphi_{2,6}$ (2- und 6-Stellung) wurden so festgelegt, daß die berechneten Spindichten der protonentragenden C-Atome möglichst gut mit den experimentellen Werten der Abb. 5 übereinstimmen. Der Einfluß der Verdrillung wurde wie üblich dadurch berücksichtigt, daß die Resonanzintegrale der Bindungen zwischen den Phenyl-Substituenten und dem Zentralring nach der Beziehung $\beta_{C-C}(\varphi) = \beta_{C-C}\cos\varphi$ berechnet wurden^[22].

Um eine willkürliche Variation der Parameter auszuschließen und den Rechenaufwand, der bei gleichzeitiger Variation aller Parameter erheblich wäre, zu vermindern, wurden h und k sowie φ_4 zunächst an einfacheren Systemen, dem unsubstituierten Phenoxy^[13, 14] und dem 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxy^[14b, 4d], festgelegt.

a) Spindichteverteilung des unsubstituierten Phenoxyls

Die Parameter k und h wurden in dem für Radikale mit C–O-Bindungen üblichen Bereich^[7, 24] ($0,8 \leq k \leq 1,6$ und $1,0 \leq h \leq 2,0$) in Intervallen von 0,1 Einheiten variiert. Die beste Übereinstimmung mit den aus den Kopplungskonstanten des unsubstituierten Phenoxyls^[13, 14] und $Q^{C-H} = -27$ G erhaltenen Spindichten ergibt sich für $k = 1,6$ und $h = 1,9$ ^[f]. Zum Vergleich

Tabelle 1. Spindichten des unsubstituierten Phenoxyls.

	O	C ¹	C ² u. C ⁶	C ³ u. C ⁵	C ⁴	Lit.
exp.	--	--	0,255 0,246	0,070 0,066	0,374 0,374	[13] [14]
ber. nach:						
McLachlan	0,198	0,125	0,253	-0,071	0,315	
HMO	0,183	0,135	0,193	0,018	0,261	[*] ^[g]
Extended	—	—	0,323	-0,212	0,283	[25]
VB						
HMO	0,147	0,228	0,138	0,039	0,271	[26]
C.I.	0,170	0,227	0,154	-0,022	0,338	[26]
SCF	0,556	-0,006	0,211	-0,092	0,223	[27]
VB	—	—	0,19	-0,135	0,35 ^[**]	[28]
semiexp.	0,50	-0,06	0,176	-0,071	0,352	[29] [g]

[*] $h = 1,9$, $k = 1,6$; [**] Für 2- u. 6- sowie 4-Stellung angepaßt.

[22] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory. Wiley, New York 1961.

[23] H. S. Gutowsky, H. Kasumoto, T. H. Brown u. D. H. Anderson, J. chem. Physics 30, 860 (1959).

[24] O. H. Griffith, J. chem. Physics 42, 2651 (1965); G. P. Rabold, K. H. Bar-Eli, E. Reid u. K. Weiss, ibid. 42, 2438 (1965); R. Gerdl u. E. A. C. Lucken, J. Amer. chem. Soc. 87, 213 (1965).

[f] Ob es sich wirklich um die besten Parameter handelt, kann erst nach experimenteller Bestimmung der Spindichte an C¹ (durch ¹³C-Markierung von C¹ oder C²) oder am Sauerstoff entschieden werden.

[25] J. C. Schug, Th. H. Brown u. M. Karplus, J. chem. Physics 37, 330 (1962).

[26] N. M. Atherton, E. J. Land u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 818 (1963).

[27] G. Berthier u. J. Baudet, J. chim. Physics 61, 1598 (1964).

sind in Tabelle 1 die Ergebnisse der Berechnungen der Spindichteverteilung des unsubstituierten Phenoxyls durch andere Autoren mit angegeben.

b) Spindichteverteilung des 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxyls

Zur Berechnung der Spindichteverteilung des 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxyls wurde der Parameter k mit 1,6 konstant gehalten, der Einfluß der tert.-Butyl-Gruppen vernachlässigt. Variiert wurde der Verdrillungswinkel des 4-Phenyl-Substituenten φ_4 : $0^\circ \leq \varphi_4 \leq 50^\circ$ (Intervall 5°), $0^\circ \leq \varphi_4 \leq 20^\circ$ (Intervall 2°) und $h: 1,0 \leq h \leq 1,9$.

Die Berechtigung, h beim Übergang von Phenoxy zum 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxy zu ändern, leitet sich daraus ab, daß die Kopplungskonstanten für Phenoxyl in Wasser, für das andere Radikal dagegen in Benzol bestimmt wurden. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Spinverteilung von Radikalen^[30] kann durch Änderung des Coulomb-Integrals des Heteroatoms (Änderung der Elektronegativität durch Solvation) rechnerisch erfaßt werden^[7, 31]. Im Falle des 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxyls und des 2,4,6-Triphenylphenoxyls (1) kann die Solvation zusätzlich durch sterische Behinderung durch die Substituenten in 2- und 6-Stellung beeinflußt werden.

Tabelle 2. Spindichten des 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxyls.

Position	exp. [4b]	exp. [4d]	nach McLachlan (für 4-Phenylphenoxy)
im Phenoxyl:			
O	—	—	0,289
C ¹	—	—	0,029
C ² u. C ⁶	—	—	0,242
C ³ u. C ⁵	0,066	0,067	-0,064
C ⁴	—	—	0,241
im 4-Phenyl:			
Verknüpfungsstelle	—	—	-0,035
ortho	0,066	0,067	0,062
meta	0,033	0,022	-0,030
para	0,066	0,067	0,056

[28] J. K. Becconsall, S. Clough u. G. Scott, Trans. Faraday Soc. 56, 459 (1960).

[29] E. Müller, A. Rieker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 92 (1961).

[g] Die am 2,4,6-Tris(diphenylmethyl)phenoxy gewonnene Spinverteilung, die „durch verschiedenartige Substitution des Aroxyls ... im wesentlichen erhalten“ bleiben, d.h. auch für das einfache Phenoxyl gelten soll, ist hinsichtlich der Spindichten an C¹, C² und O mit Vorsicht zu betrachten. Die „Annahme einer freien Drehbarkeit der Substituenten“ für die sperrige Diphenylmethyl-Gruppe in Nachbarschaft zum Sauerstoff scheint ebenso wenig haltbar zu sein wie die Vermutung, daß „die Elektronenverteilung bei einem Austausch des Oxylsauerstoffs gegen die Azyl-Gruppe -N-H nicht wesentlich verändert wird“. Beim Übergang vom Benzyl zum Phenoxyl [14] ändern sich die Spindichten im Phenylkern durch die verschiedenen Elektronegativitäten von C ($\chi = 2,5$) und O ($\chi = 3,5$) ganz erheblich, und damit sind auch die Spindichten an den Methylengruppe und am Sauerstoff stark verschieden. Für das Phenylamino-Radikal (C₆H₅HN, $\chi_N = 3,0$) ist eine Spinverteilung zu erwarten, deren Werte zwischen denen des Benzyls und des Phenoxyls liegen. Nimmt man in erster Näherung einen linearen Zusammenhang von Elektronegativität und Spindichte am exocyclischen Atom an, so kann man mit $\rho_{CH_2} = 0,61$ und $\rho_N = 0,44$ (für Q^{N-H} = 27 G) die Spindichte am Sauerstoff des Phenoxyls zu $\rho_O = 0,27$ extrapolieren.

[30] Z. B. J. Gendell, J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 2832 (1962); E. W. Stone u. A. H. Maki, J. Amer. chem. Soc. 87, 454 (1965).

[31] Z. B. P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 609 (1963).

Die beste Übereinstimmung mit den aus den Kopplungskonstanten von 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenoxy[4b, 4d] und $Q^{C-H} = -27$ G ermittelten Spindichten (Tabelle 2) erhält man für $\varphi_4 = 0^\circ$ und $h = 1,2$.

c) Spindichteverteilung des 2,4,6-Triphenylphenoxyls

Zur Berechnung der Spindichteverteilung in (1) wurden konstant gehalten: $k = 1,6$; $h = 1,2$ und $\varphi_4 = 0$. Variiert wurde der Verdrillungswinkel der 2- und 6-Phenyl-Substituenten gegenüber dem Phenoxylsystem $\varphi_{2,6}: 40^\circ \leq \varphi_{2,6} \leq 70^\circ$ (Intervall 10°), $42^\circ \leq \varphi_{2,6} \leq 48^\circ$ (Intervall 2°).

Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Spindichteverteilung der protonentragenden C-Atome von (1) (Abb. 5) erhält man für $\varphi_{2,6} = 46^\circ$ (Tabelle 3).

Tabelle 3. Spindichten des 2,4,6-Triphenylphenoxyls (1).

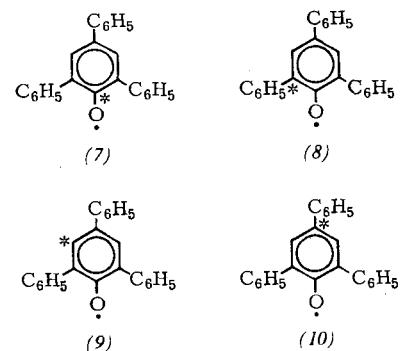
Position	Spindichten exp. ber.
im Phenoxyl:	
O	— 0,256
C ¹	— 0,030
C ² u. C ⁶	— 0,211
C ³ u. C ⁵	0,065 -0,055
C ⁴	— 0,218
im 4-Phenyl:	
Verknüpfungsstelle	— -0,026
ortho	0,065 0,058
meta	0,024 -0,024
para	0,065 0,056
2,6-Phenyle:	
Verknüpfungsstelle	— -0,013
ortho	0,026[*] 0,026
meta	0,014 -0,010
para	0,026[*] 0,024

[*] Erläuterung siehe Abschn. 1c.

Die Rechnung ergibt also für die durch den Sauerstoff aus der Ebene des Phenoxyls herausgedrehten 2- und 6-Phenyl-Substituenten erwartungsgemäß einen erheblich größeren Verdrillungswinkel als für den des 4-Phenylkerns.

4. Kontrolle der berechneten Spindichten mit ¹³C-markierten 2,4,6-Triphenylphenoxylen

Zur Prüfung der für die Atome, die kein Proton tragen, berechneten Spindichten (Tabelle 3) stellten wir die im zentralen Ring des 2,4,6-Triphenylphenoxyls ¹³C-mar-



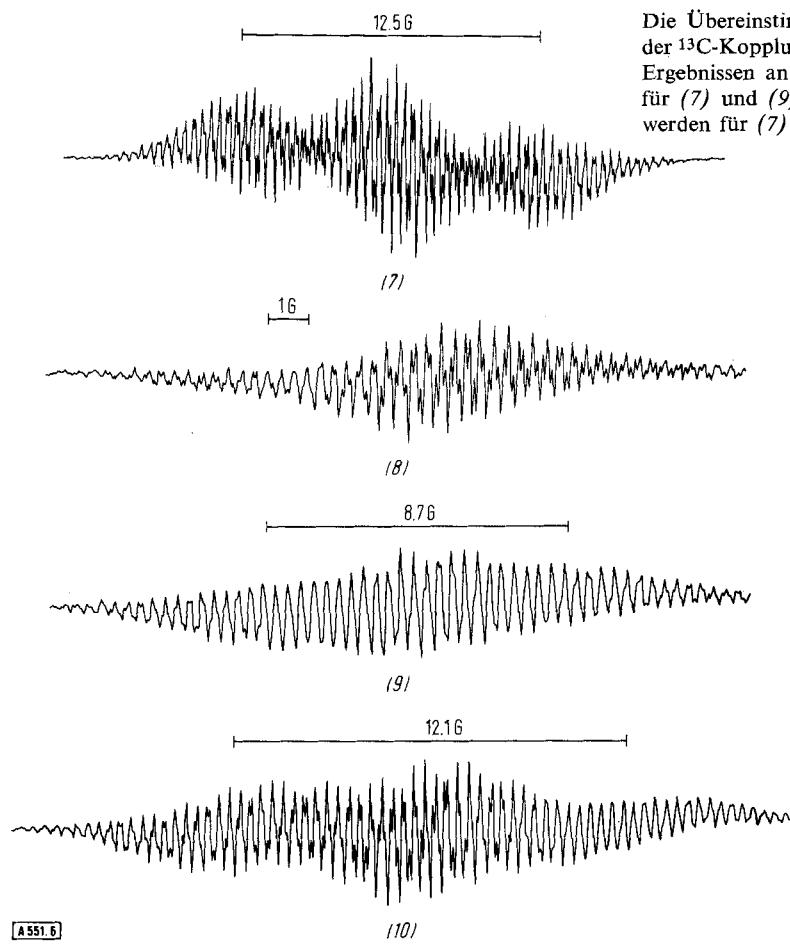


Abb. 6. ESR-Spektren der ^{13}C -markierten 2,4,6-Triphenylphenoyle (7) bis (10)

kierten Radikale (7) bis (10) dar (Anreicherung: ≈ 55 Atom-% ^{13}C). Die ESR-Spektren sind in Abbildung 6 wiedergegeben.

Die ^{13}C -Kopplungskonstante $a_{13}\text{C}$ hängt sowohl von der Spindichte ρ_i am markierten Atom i als auch von den Spindichten ρ_j aller Nachbaratome ab [32]:

$$a_{13}\text{C} = (-12,7 + \sum_{j=1}^n Q_{ij}) \rho_i + \sum_{j=1}^n Q_{ji} \rho_j \quad (\text{IV})$$

Die sogenannten Sigma-Pi-Parameter Q_{ij} und Q_{ji} betragen für die Nachbaratome Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) [71]:

$$Q_{ij}: Q_{13\text{C}-\text{H}} = 19,9; Q_{13\text{C}-\text{C}} = 14,4 \text{ [h]}; Q_{13\text{C}-\text{O}} = 17,7$$

$$Q_{ji}: Q_{\text{H}-13\text{C}} = 0; Q_{\text{C}-13\text{C}} = -13,9 \text{ [h]}; Q_{\text{O}-13\text{C}} = -27,1$$

Mit den berechneten Spindichten (Tab. 3) und Beziehung (IV) kann man die ^{13}C -Kopplungskonstanten der Radikale (7) bis (10) vorausberechnen. Diese Werte sind in Tabelle 4 den experimentellen ^{13}C -Kopplungskonstanten gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung berechneter und gefundener Beträge der ^{13}C -Kopplungskonstanten ist – auch im Vergleich zu den Ergebnissen an anderen ^{13}C -markierten Radikalen [33–35] – für (7) und (9) als gut zu bezeichnen. Die Abweichungen werden für (7) und (9) noch geringer, wenn man den Ver-

drillungswinkel des 4-Phenylrings von 0° verschiedene Werte annehmen lässt. Für $\varphi_4 = 30^\circ$ erhält man Spindichten, aus denen sich die ^{13}C -Kopplungskonstanten der letzten Spalte der Tabelle 4 ergeben. Für das Radikal (8) verschlechtert sich die Voraussage. Abweichungen für die Radikale (8) und (10), die Phenyl-Substituenten an den markierten Atomen

Tabelle 4. ^{13}C -Kopplungskonstanten $a_{13}\text{C}$ (in G).

Radikal	ber. McLachlan	$(\varphi_4 = 0^\circ)$ ρ_3 (exp.) berück- sichtigt	exp.	ber. ($\varphi_4 = 30^\circ$) ρ_3 (exp.) berück- sichtigt
(7)	-11,8	—	$\pm 12,5$	-12,4
(8)	+ 7,0	+7,1	$\pm 4,7$ [*]	+ 7,4
(9)	- 7,9	-8,3	$\pm 8,7$	- 8,6
(10) [**]	+ 8,5	+8,8	$\pm 12,1$	+ 9,1

[*] Der angegebene Betrag der Kopplungskonstanten ist dem Spektrum nicht völlig eindeutig zu entnehmen, da der ^{13}C -Gehalt nicht ausreichte. Wir haben daher unter Zugrundelegung des experimentellen Spektrums des unsubstituierten 2,4,6-Triphenylphenoxyls und eines ^{13}C -Gehaltes von 55 Atom-% theoretische Spektren für (8) bei verschiedenen Werten der ^{13}C -Kopplungskonstanten errechnet. Die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum wurde für den angegebenen Wert erhalten.

[**] Anmerkung bei der Korrektur (1. Nov. 1966): Durch Synthese von 2,6-Diphenyl-4-((1- ^{13}C -phenyl)-phenoxyl konnte auch die ^{13}C -Kopplungskonstante für die Verknüpfungsstelle des Phenylrests in 4-Stellung des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls bestimmt werden; sie beträgt 6 G, während sich nach der Methode von McLachlan 5,4 G berechnet.

[32] M. Karplus u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 35, 1312 (1961).

[h] Für $\text{sp}^2-\text{sp}^2-\text{C}-\text{C}$ -Bindungen in aromatischen Systemen.

[33] J. R. Bolton u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 40, 3307 (1964).

[34] P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 2795 (1963).

[35] M. T. Jones u. W. R. Hertler, J. Amer. chem. Soc. 86, 1881 (1964).

tragen, können ihre Ursache darin haben, daß die genannten Sigma-Pi-Parameter Q_{13C-C} und Q_{C-13C} für die Bindung zwischen Phenoxy-Kern und Phenyl-Substituent nicht benutzt werden dürfen, da der Bindungsabstand vom Abstand in aromatischen Systemen abweicht^[32]. Als Hinweis dafür kann die schlechte Übereinstimmung von berechneter und gefundener ^{13}C -Kopplungskonstante beim Triphenylmethyl-Radikal angesehen werden^{[32] (i, k)} [37a].

Die bessere Übereinstimmung der ^{13}C -Konstanten von (7) und (9) nach der Verdrillung von φ_4 geht mit einer Verschlechterung der Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Spindichten der protonentragenden C-Atome des 4-Phenyl-Substituenten einher.

5. Spindichte am Sauerstoff

Aufgrund der allgemeinen Theorie von *Karplus* und *Fraenkel*^[32], die bisher auf ^{13}C ^{[7, 33–35], ^{14}N ^{[31, 36] und ^{19}F ^[37b] angewendet und kürzlich auch für ^{17}O ^[38] diskutiert wurde, kann für den Zusammenhang von ^{17}O -Kopplungskonstanten und Spindichten ρ_O am Sauerstoff für Radikale, in denen der Sauerstoff mit nur einem Nachbaratom verbunden ist, Beziehung (V) angenommen werden (ρ_n = Spindichte am Nachbaratom des Sauerstoffs):}}

$$a_{^{17}O} = Q_1 \cdot \rho_O + Q_2 \cdot \rho_n \quad (V)$$

Die Parameter Q_1 und Q_2 , die von der Art des Nachbaratoms abhängen können, sind nicht bekannt. Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse reichen zu ihrer eindeutigen Bestimmung nicht aus. Zur Deutung der Befunde scheint aber in erster Näherung die Annahme einer direkten Proportionalität von ^{17}O -Kopplungskonstanten und Spindichten am Sauerstoff vertretbar zu sein^[1]:

$$a_{^{17}O} = Q^O \cdot \rho_O \quad (VI)$$

Aufgrund der folgenden Argumente schlagen wir den Wert $Q^O = 40 \pm 4$ G vor:

[i] Nach der VB-Methode stimmt zwar die ^{13}C -Kopplungskonstante gut mit der experimentellen überein, dafür weichen aber die Spindichten der protonentragenden C-Atome erheblich von den gefundenen ab.

[k] Möglicherweise kann auch die Diskrepanz der Werte beim 7,7,8,8-Tetracyan-chinodimethan-Radikalanion^[35] aufgrund der Vernachlässigung der Abweichung der Bindungslängen vom Abstand in aromatischen Systemen geklärt werden.

[36a] A. Carrington u. J. dos Santos-Veiga, Molecular Physics 5, 21 (1962).

[36b] F. Gerson, Helv. chim. Acta 47, 1484 (1964).

[36c] C. A. McDowell u. K. F. G. Paulus, Molecular Physics 7, 541 (1963/64).

[36d] P. Smejtek, J. Honzl u. V. Metalova, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 3875 (1965).

[36e] D. H. Geske u. G. R. Padmanbhan, J. Amer. chem. Soc. 87, 1651 (1965).

[37a] Anmerkung bei der Korrektur (1. Nov. 1966): Zur Ermittlung der σ - π -Parameter für $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Abstände von ca. 1,5 Å haben wir als erstes $[1-^{13}C]$ -Biphenyl synthetisiert. Die ^{13}C -Kopplungskonstante beträgt $\pm 0,86$ G. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

[37b] M. Kaplan, J. R. Bolton u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 42, 955 (1965); A. Carrington, A. Hudson u. H. C. Longuet-Higgins, Molecular Physics 9, 377 (1965).

[38] W. M. Gulick u. D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. 87, 4049 (1965).

[l] Eine direkte Proportionalität zwischen ^{14}N -Kopplungskonstanten und Spindichten am Stickstoff wird für einen Teil der Stickstoff-Radikale angenommen [36].

1) Aus dem ESR-Spektrum^[8] des von uns synthetisierten^[6] ^{17}O -2,4,6-Triphenylphenoxyls ergibt sich eine ^{17}O -Kopplungskonstante von 9,7 G (siehe Abb. 7). Aus der für das 2,4,6-Triphenylphenoxy berechneten SpindichteVerteilung,

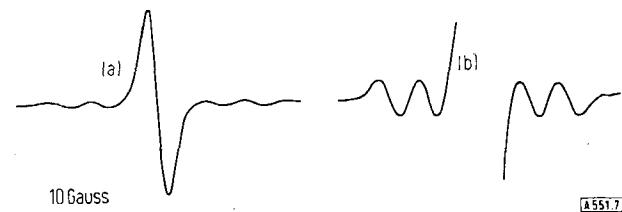


Abb. 7. ESR-Spektrum ^{17}O -markierten 2,4,6-Triphenylphenoxyls. ((b) entspricht (a) in zehnfacher Verstärkung).

die am besten mit den experimentellen H- und ^{13}C -Kopplungskonstanten übereinstimmt, erhält man $\rho_O = 0,26$. Damit ergibt sich nach Gl. (VI) $Q^O = 37$ G.

2) SCF-Rechnungen nach *McLachlan* für das 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy^[m], dessen ^{17}O -Kopplungskonstante 10,23 G beträgt^[39], führen zu $\rho_O = 0,261$. Daraus folgt mit Gl. (VI) $Q^O = 39,2$ G^[39a].

3) Aufgrund von ^{14}N - und ^{13}C -ESR-Messungen am Di-tert.-butylnitroxyl, (11) mit $R = C(CH_3)_3$, in verschiedenen Lösungsmitteln wurde geschlossen, daß die ^{14}N -Kopplungskonstante nicht von der Spindichte am Sauerstoff abhängt^[42]. Als Proportionalitätskonstante zwischen a_N und ρ_N kann, gestützt auf eine LCAO-Rechnung^[43] und in Übereinstimmung mit an anderen Radikalen gewonnenen Ergebnissen^[36a–c] $Q_N = 26$ G angenommen werden. Damit kann man für das Di-sek.-butyl-nitroxyl, (11) mit $R = CH_3-CH-C_2H_5$, das als erstes ^{17}O -markiertes organisches Radikal beschrieben wurde^[44], eine Spindichte am Stickstoff von $\rho_N = 0,515$ errechnen. Für den Sauerstoff bleibt dann die Spindichte $\rho_O = 0,485$. Mit der ^{17}O -Kopplungskonstanten von 19,71 G erhält man daraus $Q^O = 40,7$ G.



4) Die Spindichten an den Sauerstoffatomen des Nitrobenzol-Radikalanions wurden von *Rieger* und *Fraenkel*^[31] durch Anpassung an die experimentellen Spindichten des Phenyl-

[m] Die Rechnung wurde mit $k = 1,6$ und dem üblichen Hilfsparameter zur Berücksichtigung des induktiven Effektes von Alkylgruppen $\Delta\alpha = -0,3\beta_{C-C}$ [40] für verschiedene Werte von h durchgeführt ($1,1 \leq h \leq 1,9$) und ($1,59 \leq h \leq 1,55$), um den Einfluß der Solvatation zu berücksichtigen (Phenoxy in Wasser, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy in Benzol gemessen). Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Spindichte der 3- und 5-Stellung (0,067) und der experimentellen ^{13}C -Kopplungskonstanten für $C^1(\pm 9,6$ G) [41] erhält man für $h = 1,56$. Die Spindichten betragen dann: $\rho_O = 0,261$; $\rho_1 = 0,127$; $\rho_{2,6} = 0,247$; $\rho_{3,5} = 0,067$; $\rho_4 = 0,253$, woraus man die ^{13}C -Kopplung für C^1 zu 9,6 G berechnet.

[39] A. Rieger u. K. Scheffler, Tetrahedron Letters 1965, 1337.

[39a] Anmerkung bei der Korrektur (1. Nov. 1966): Inzwischen wurden die σ - π -Parameter für C als Nachbaratom des Sauerstoffatoms am ^{17}O -Benzosemichinon von W. M. Gulick und D. H. Geske [J. Amer. chem. Soc. 88, 4119 (1966)] mit $Q_1 \equiv Q_{CO}O = -40,41$ G, $Q_2 \equiv Q_{CO}O = -16,69$ G bestimmt. Mit den für (1) berechneten Spindichten (Tab. 3) erhält man $a_{^{17}O} = -10,8$ G (exp.: $\pm 9,7$ G). Für das 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy ergibt sich aus den berechneten Spindichten $a_{^{17}O} = -12,7$ G (exp.: $\pm 10,23$ G) [39].

[40] J. R. Bolton, A. Carrington u. A. D. McLachlan, Molecular Physics 5, 31 (1962); A. Fairbourn u. E. A. C. Lucken, J. chem. Soc. (London) 1963, 258.

[41] A. Rieger, K. Scheffler u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 670, 23 (1963).

[42] H. Lemaire u. A. Rassat, J. Chim. physique 61, 1580 (1964).

[43] H. Lemaire, A. Rassat, P. Servoz-Gavin u. G. Berthier, J. Chim. physique 59, 1247 (1962).

[44] J. C. Baird, J. chem. Physics 37, 1879 (1962).

ring zu 0,199 berechnet. Mit der ^{17}O -Kopplung von 8,86 bzw. 8,84 G (für Acetonitril bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$)^[38] ergibt sich $\text{Q}^{\text{O}} = 44,5$ G. Da bei der Rechnung der $\text{Q}^{\text{C}}-\text{H}$ -Wert $-23,7$ G zugrundegelegt wurde, die neuesten Befunde aber für $\text{Q}^{\text{C}}-\text{H} = -27$ bis -28 G sprechen, dürfte die Spindichte des Phenylrings zu groß und die der Nitrogruppe und damit des Sauerstoffs zu klein sein, wodurch sich ein kleinerer Wert als 44,5 G für Q^{O} ergibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Haeuser-Stiftung danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung der numerischen Rechnungen auf der IBM 7090.

Eingegangen am 27. Dezember 1965 [A 551]

Diels-Alder-Reaktionen: Zum Reaktionsmechanismus^[**]

VON J. SAUER^[*]

Es wird in diesem Aufsatz versucht, die mechanistischen Alternativen der präparativ so fruchtbaren Diels-Alder-Reaktionen anhand der experimentellen Fakten kritisch zu diskutieren. Wenngleich sich die meisten Befunde zwanglos mit einem Synchronmechanismus vereinbaren lassen, harrt doch noch eine Reihe von Fragen der endgültigen Klärung.

A) Cycloadditionen: Mechanistische Alternativen

B) Stereochemischer Ablauf der Diels-Alder-Additionen

1. Das „*cis*“-Prinzip
2. Die „*endo*“-Regel nach Alder
Gültigkeit und Ausnahmen
3. Einfluß der Konformation auf die Dienreakтивität:
cisoide und *transoide* Diene
4. Partielle asymmetrische Synthesen mit Hilfe von
Diels-Alder-Reaktionen

C) Orientierungsphänomene bei der Reaktion unsymmetrischer Komponenten

1. 1-Substituierte Diene
2. 2-Substituierte Butadiene
3. Mehrfach substituierte Diene
4. Einfluß von Katalysatoren auf Orientierungsphänomene

D) Kinetische Untersuchungen von Diels-Alder-Reaktionen

1. Die „Alder-Regel“: Einfluß aktivierender Liganden im Dienophil
2. Reaktivität von Dienen gegenüber Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen
3. Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf
4. Lösungsmitteleinflüsse und Aktivierungsparameter
5. Beschleunigung von Diels-Alder-Reaktionen durch Katalysatoren und Druck

E) Zum Mechanismus von Diels-Alder-Reaktionen

1. Umlagerungen von Diels-Alder-Addukten
2. Kinetische Isotopeneffekte
3. Einstufen- oder Zweistufen-Reaktion?

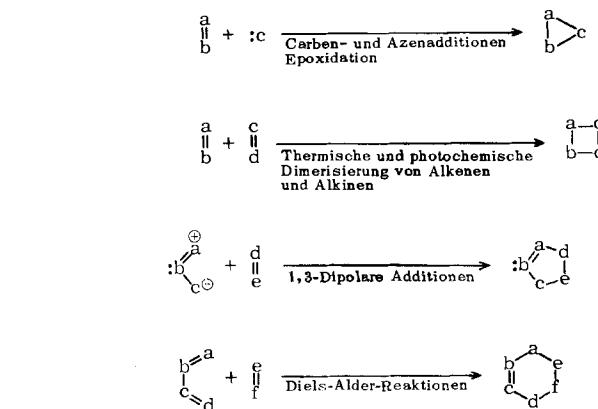
F) Schlußbetrachtung

A) Cycloadditionen: Mechanistische Alternativen

Durch Cycloadditionen (Definition dieses Begriffs bei^[1]) werden Verbindungen verschiedener Ringgröße zugänglich. Die folgenden Beispiele illustrieren dies für die Bildung von Drei- bis Sechsringen.

In allen Fällen bilden sich zwischen den Komponenten zwei neue σ -Bindungen auf Kosten von π -Bindungen. Hinsichtlich des Ablaufs der Reaktion bieten sich mehrere Alternativen, die kurz am Beispiel der Diensynthese skizziert seien.

Die neuen σ -Bindungen zwischen den Reaktionspartnern können, wie dies Weg A andeutet, gleichzeitig



(synchron) im Rahmen eines Mehrzentrenmechanismus geknüpft werden; es handelt sich also um eine Einstufenreaktion; im Energieprofil wird nur ein Aktivierungsberg überschritten (Abb. 1a).

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, daß die beiden σ -Bindungen nacheinander in zwei Reaktionsschritten gebildet werden. Das zweigipflige Energieprofil der

[*] Doz. Dr. J. Sauer

Institut für Organische Chemie der Universität München
8 München 2
Karlstraße 23

[**] Teil I siehe [2].

[1] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience Publishers, London 1964, S. 739.

[2] J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 211 (1966).