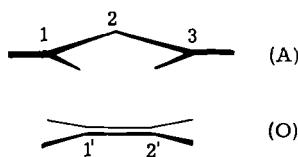


Substituenten-Effekte bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen des Phenylazids

Von Reiner Sustmann und Heinrich Trill^[*]

In einem kürzlich vorgeschlagenen Modell für Substituenteneffekte bei Cycloadditionen^[1, 2] bilden die Abstände zwischen den obersten besetzten π -Molekülorbitalen (HOMO=highest occupied molecular orbital) und den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO=lowest unoccupied molecular orbital) des jeweilig anderen Systems ein Maß für die Reaktivität. Dieses Modell wird nun auf eine quantitative Grundlage gestellt und am Beispiel der Cycloadditionen des Phenylazids experimentell geprüft.

Für die 1,3-dipolare Cycloaddition eines Allyl-Anions ergibt sich aus der HMO-Störungstheorie 2. Ordnung^[3, 4] für die Energieänderung bei der Bindungsbildung zwischen



den Zentren 1 und 3 des 1,3-Dipols (A) und den Atomen 1' und 2' des Olefins (O)^[**]:

$$\Delta E = \frac{[(c_{H_{01}} c_{L_{01}} + c_{H_{02}} c_{L_{03}}) \beta]^2}{E_{OH_0} - E_{AL_u}} + \frac{[(c_{H_{01}} c_{L_{01}} + c_{H_{03}} c_{L_{02}}) \beta]^2}{E_{AH_0} - E_{OL_u}} \quad (1)$$

Vereinfachend wird nun angenommen, daß die im Zähler stehenden Eigenvektoren von HOMOs und LUMOs unabhängig vom betrachteten 1,3-Dipol und Olefin sind, d. h. der Zähler wird als konstant angesehen. Dies trifft für den Beitrag eines 1,3-Dipols zu, wenn man seine Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Olefinen untersucht. Auch der Anteil des Olefins sollte in erster Näherung konstant bleiben, solange man unter dem HOMO das π -MO versteht, das weitgehend in der reagierenden Doppelbindung lokalisiert ist. Unter diesen Annahmen ist der Ausdruck für ΔE nur noch eine Funktion der Orbitalenergiedifferenzen:

$$\Delta E = A \beta^2 \left[\frac{1}{E_{OH_0} - E_{AL_u}} + \frac{1}{E_{AH_0} - E_{OL_u}} \right] \quad (2)$$

Der Fall, daß $E_{OH_0} - E_{AL_u} = E_{AH_0} - E_{OL_u} = D$ ist, sei näher diskutiert. Ein Substituent, der in O eingeschöpft wird, kann D vergrößern oder verkleinern. Nimmt man für HOMO und LUMO die gleiche Verschiebung der Orbitalenergien durch einen Substituenten an (dies trifft bei Anwendung einer Störungsrechnung 1. Ordnung zu) und bezeichnet eine Anhebung der Orbitalenergien des Olefins mit $-x$, eine Absenkung mit $+x$, dann gilt:

$$\Delta E = A \beta^2 \left[\frac{1}{D+x} + \frac{1}{D-x} \right] \quad (3)$$

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Sustmann und Dipl.-Chem. H. Trill
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23

[**] In den Indices stehen Ho für HOMO und Lu für LUMO.

Abbildung 1 zeigt den Verlauf dieser Funktion, wobei die gestrichelte Kurve der Überlagerung der beiden ausgezogenen Äste entspricht, die den Verlauf von $1/(D+x)$ bzw. $1/(D-x)$ getrennt wiedergeben.

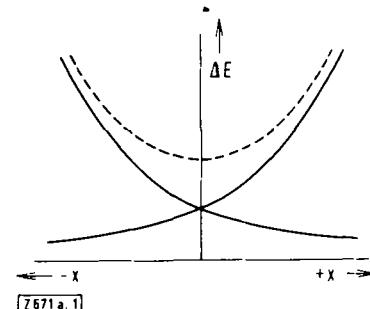


Abb. 1. Qualitativer Verlauf der Funktion (3). Gestrichelt = Gesamtfunktion, ausgezogen = $1/(D+x)$ und $1/(D-x)$.

Je nach relativer Anordnung der Grenzorbitale lassen sich für den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit drei Fälle unterscheiden (Abb. 2). Für Fall I bestimmt der Abstand zwischen HOMO (O) und LUMO (A) die Reaktivität, d. h. der erste Summand in Gleichung (2)

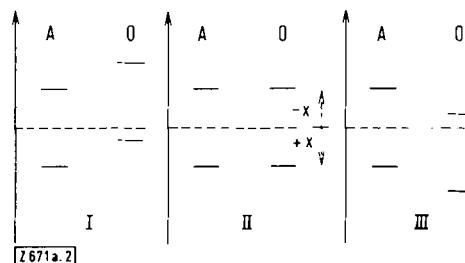


Abb. 2. Möglichkeiten der relativen Anordnung von Grenzorbitalen bei Cycloadditionen der Moleküle A und O.

dominiert und der zweite kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Elektronenliefernde Substituenten in O beschleunigen solche Reaktionen. Im Fall III sind die Verhältnisse umgekehrt; hier genügt die Berücksichtigung des zweiten Summanden der Gleichung (2), um die Reaktivitätssteigerung durch elektronenziehende Substituenten in O zu deuten. Für den Typ II müssen dagegen beide Abstände zwischen HOMOs und LUMOs in Betracht gezogen werden. Dominant wird jeweils der durch Substitution kleiner werdende Abstand. Der Charakter eines Substituenten wird an seinem Einfluß auf die Energie von HOMO und LUMO im Äthylen gemessen. Senkt er die Orbitale relativ zum Äthylen ab, dann ist er elektronenziehend und umgekehrt. Diese Betrachtung berücksichtigt die Summe von induktiven und mesomeren Effekten.

Bei den 1,3-dipolaren Cycloadditionen des Phenylazids^[5] beobachtet man eine Reaktivitätssteigerung sowohl durch elektronenziehende als auch durch elektronenliefernde Substituenten, d. h. dieses System entspricht dem Typ II der Abbildung 2. Zur Bestätigung des Modells muß man prinzipiell also alle Abstände zwischen HOMOs und LUMOs kennen. Da jedoch Phenylazid konstanter Reaktionspartner ist, gehen seine HOMO- und LUMO-Energien als konstantes Glied in die Differenzbildung ein und

zur Verifizierung des Modells werden nur die HOMOs und LUMOs der Olefine benötigt. Die Energien der HOMOs wurden aus den Photoelektronenspektren der Olefine bestimmt^[6] oder der Literatur entnommen^[7]. Die Energien der LUMOs sind nicht bekannt. Jedoch kann man sich hier die Tatsache zunutze machen, daß die Energien von HOMOs und LUMOs durch einen Substituenten in die gleiche Richtung verschoben werden. Anstatt der LUMO-Energien kann man also auch die Lage der HOMOs bei elektronenarmen Olefinen als Maß für die Absenkung des LUMO benutzen. Das Modell sollte sich also durch eine Auftragung der Ionisationspotentiale der obersten besetzten π -Molekülorbitale gegen die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen des Phenylazids an Olefine bestätigen lassen. Auf Abbildung 1 bezogen bedeutet dies, daß man nicht die Überlagerung der beiden Stabilisierungen (gestrichelte Kurve) aufträgt, sondern vom Nullpunkt nach positiven und negativen x-Werten jeweils dem aufstrebenden Ast der Hyperbeln folgt.

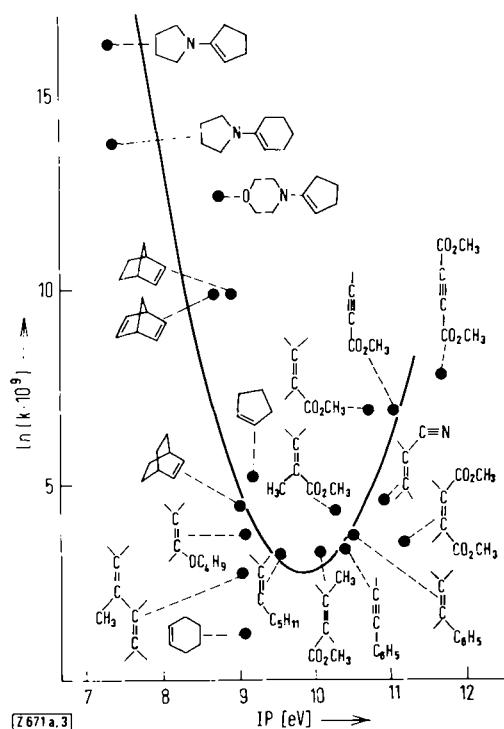


Abb. 3. Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten für Cycloadditionen des Phenylazids mit den Ionisationspotentialen der obersten besetzten π -Molekülorbitale substituierter Olefine. Die durch Striche angedeuteten Substituenten sind Wasserstoffatome.

Abbildung 3 zeigt das erwartete Minimum im Bereich des Ionisationspotentials des Äthylens. Daß die Korrelation manchmal nur semiquantitativ ist, zeigt nur, daß noch andere Faktoren auf die Geschwindigkeiten der Cycloadditionen einwirken. Das hier wiedergegebene Modell berücksichtigt nur elektronische Substituenteneffekte. Sterische Einflüsse, die bei Cycloadditionen häufig sehr wichtig sind, können in einem Modell, das die Eigenschaft isolierter Reaktionspartner als Maß für die Reaktivität benutzt, nicht erfaßt werden. Ebenso gehen elektrostatische Effekte, die bei Wechselwirkungen polarer Reaktionspartner eine Rolle spielen, nicht in die Korrelation ein. Es dürfte gerechtfertigt sein, größere Abweichungen einzelner Olefine als Maß für den Einfluß nicht-elektronischer Substituenteneffekte zu interpretieren. Es gelingt also auf diese Weise,

einen Einblick in das Zusammenwirken von Einzeleffekten zu einem Gesamtsubstituentenbeitrag zu gewinnen.

Eingegangen am 30. Mai 1972 [Z 671 a]

- [1] R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717.
- [2] R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2721.
- [3] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw Hill, New York 1969.
- [4] E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [5] R. Huisgen, G. Szeimies u. L. Moebius, Chem. Ber. 100, 2494 (1967).
- [6] R. Sustmann u. H. Trill, unveröffentlicht.
- [7] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Helv. Chim. Acta 52, 1745 (1969).

Substituenten-Effekte bei Diels-Alder-Additionen

Von Reiner Sustmann und Reinhart Schubert^[*]

Elektronische Substituenten-Effekte bei Cycloadditionen lassen sich mit Hilfe des Modells der Wechselwirkung von Grenzorbitalen deuten^[1-3], dessen Entwicklung auf Fukui^[4, 5] zurückgeht. Am Beispiel der Diels-Alder-Additionen von Maleinsäureanhydrid (MSA) und von Tetracyanäthylen (TCNE)^[6, 7] an substituierte Butadiene wird gezeigt, daß sich das qualitative Reaktivitätsmodell auch quantitativ durch eine Korrelation der Abstände zwischen den höchsten besetzten (HOMO) und den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) mit den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen bestätigen läßt. Bei den Reaktionen beider Dienophile handelt es sich um „normale“ Diels-Alder-Additionen, bei denen der Abstand HOMO (Dien) – LUMO (Dienophil) die Reaktivität bestimmt. Der Einfluß der Wechselwirkung HOMO (Dienophil) – LUMO (Dien) kann daher bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Als Ergebnis einer Auftragung der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen die HOMO-LUMO-Abstände wird eine Hyperbel erwartet, entsprechend einem Ast in Abb. 1 der vorgehenden Mitteilung^[3].

Die Energien der HOMOs des Diengrütes der substituierten Butadiene wurden photoelektronenspektroskopisch

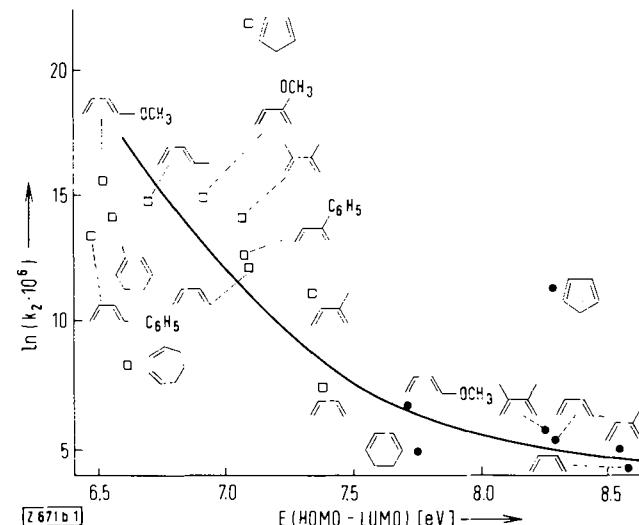


Abb. 1. Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Additionen von TCNE (□) und MSA (●) an substituierte Butadiene. Die eingezzeichneten Striche repräsentieren Methylgruppen.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Sustmann und Dipl.-Chem. R. Schubert
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23