

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.

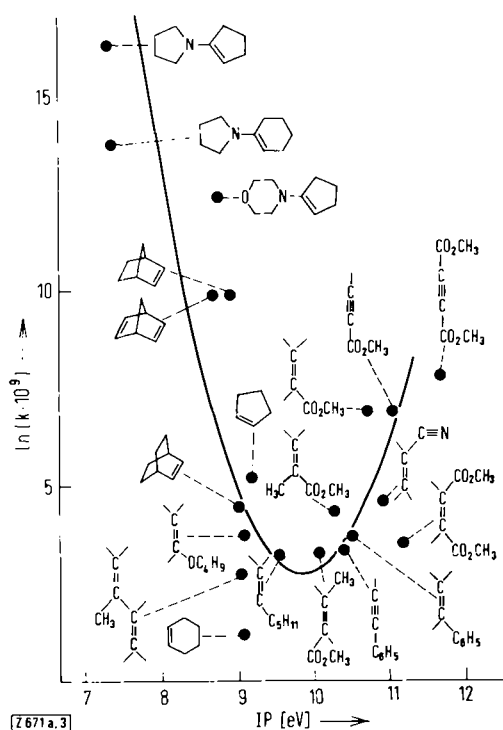


Abb. 3. Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten für Cycloadditionen des Phenylazids mit den Ionisationspotentialen der obersten besetzten π -Molekülorbitale substituierter Olefine. Die durch Striche angedeuteten Substituenten sind Wasserstoffatome.

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. Horning, *Helv. Chim. Acta* 52, 1745 (1969).

Substituenten-Effekte bei Diels-Alder-Additionen

Von *Reiner Sustmann* und *Reinhard 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 vorangehenden Mitteilung^[3].

Die Energien der HOMO's des Diengerüsts der substituierten Butadiene wurden photoelektronenspektroskopisch

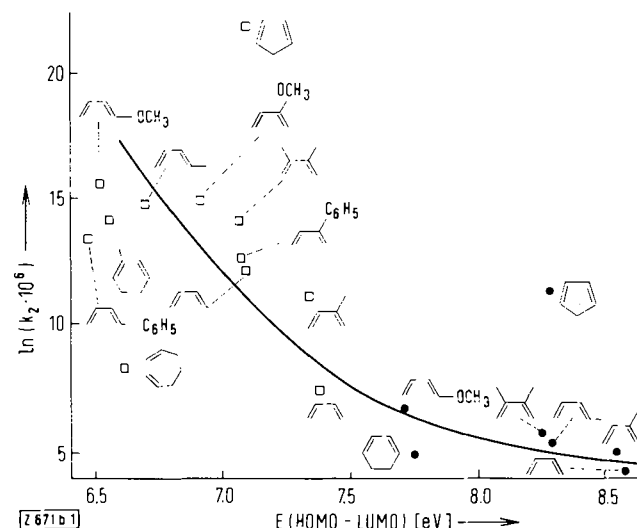


Abb. 1. Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Additionen von TCNE (\square) und MSA (\bullet) an substituierte Butadiene. Die eingezeichneten Striche repräsentieren Methylgruppen.

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

ermittelt^[8]. Die Elektronenaffinitäten von TCNE (1.7 eV) und MSA (0.5 eV) wurden der Literatur entnommen^[9]. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Korrelation^[10]. Wenn auch die Punkte nicht alle auf der eingezeichneten Hyperbel zu finden sind (wegen der Vielzahl der im Modell steckenden Näherungen ist dies unwahrscheinlich), so wird die Erwartung doch semiquantitativ bestätigt.

Die Abweichungen erlauben darüber hinaus, andere für diese Cycloadditionen wichtige Faktoren zu erkennen. In beiden Reihen zeigt Cyclopentadien eine Reaktivität, die gemessen an der Energie seines HOMO viel zu hoch ist. Die fixierte cisoidale Konformation und der durch die Verklammerung der 1- und 4-Positionen des Diengerüsts bedingte kurze Abstand der reagierenden Zentren liefern eine einfache Erklärung. Nimmt man an, daß die offenkettigen Diene zu 1% oder weniger in der cisoiden Form vorliegen (dies trifft für das unsubstituierte Butadien zu^[11]) und korrigiert die Geschwindigkeitskonstante des Cyclopentadiens, so rückt auch dieses Dien in die Nähe der eingezeichneten Hyperbel (Absenkung um ca. 5 Einheiten auf der logarithmischen Skala). Sterische Effekte werden bei dieser Betrachtungsweise ebenfalls nicht berücksichtigt. Abweichungen von der Kurve können also auch diese Ursache haben, wie das Beispiel des Cycloheptadiens zu bestätigen scheint. Als dritter Faktor dürften elektrostatische Wechselwirkungen polarisierter und unsymmetrischer Reaktanden die Reaktivität mitbestimmen und könnten in einigen Fällen für Abweichungen verantwortlich sein.

Die kinetischen Daten zeigen, daß die Einführung eines Substituenten in ein Dien einen größeren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen des TCNE als auf die des MSA ausübt. Diese höhere Selektivität trotz höherer Reaktivität folgt zwanglos aus dem Reaktivitätsmodell. Je kleiner der HOMO-LUMO-Abstand ist, um so stärker macht sich eine durch Substitution bedingte Verringerung dieses Abstandes auf die Reaktivität bemerkbar.

Eingegangen am 30. Mai 1972 [Z 671 b]

- [1] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2717.
 [2] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2721.
 [3] R. Sustmann u. H. Trill, *Angew. Chem.* 84, 887 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 9 (1972).
 [4] K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forschung* 15, 1 (1970).
 [5] W. C. Herndon, *Chem. Rev.* 72, 157 (1972).
 [6] J. Sauer, *Angew. Chem.* 79, 76 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 16 (1967).
 [7] Ch. Rücker, Dissertation, Universität München 1969.
 [8] R. Sustmann u. R. Schubert, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2739.
 [9] G. Briegleb, *Angew. Chem.* 76, 326 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 617 (1964).
 [10] Eine kleine Ungenauigkeit entsteht dadurch, daß die Kinetik für TCNE bei 20°C, die für MSA bei 30°C gemessen wurde. Allerdings dürfte der Fehler im logarithmischen Maßstab vernachlässigbar sein.
 [11] J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley u. F. G. Brickwedde, *J. Chem. Phys.* 14, 67 (1946).

Isolierung von Diimin^[1]

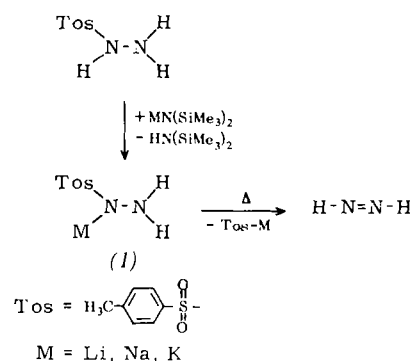
Von Nils Wiberg, Heinz Bachhuber und Gerd Fischer^[*]

Zum Unterschied von den thermisch beachtlich (meta-)stabilen organischen Azoverbindungen ist der Stammkörper

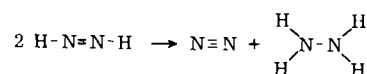
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. H. Bachhuber und
 Dipl.-Chem. G. Fischer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 8 München 2, Meiserstraße 1

der Azoverbindungen, H—N=N—H, das Diimin^[2], extrem thermolabil^[3]. Bei Raumtemperatur existiert es daher nur als reaktive Zwischenstufe, deren theoretisch begründbare^[4] Existenz sich in der Gasphase massenspektroskopisch^[5–7], in Lösung durch Reaktionen mit Doppelbindungssystemen^[3] zu erkennen gibt. Wie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen^[8–12] geschlossen wurde, soll Diimin darüberhinaus in gelben oder blauen, tiefgekühlten Verbindungsgemischen vorliegen, die man durch Photolyse von Stickstoffwasserstoffsäure in einer Fremdmolekülmatrix bei tiefer Temperatur^[8,9] oder durch Abschrecken der Produkte einer durch elektrische Entladung bei vermindertem Druck hervorgerufenen Zersetzung von Hydrazin^[5,10,11] oder Stickstoffwasserstoffsäure^[5,12] erhält. Wegen der Uneinheitlichkeit der Produktgemische ist der – im einzelnen zudem widersprüchliche – IR-spektroskopische Nachweis von Diimin, das als gelbe, oberhalb –150°C instabile Verbindung beschrieben wird, unsicher.

Wir haben in der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden (1), die aus Tosylhydrazin und Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden in Benzol leicht zugänglich sind, ein Verfahren gefunden, das die Darstellung von Diimin in Substanz ermöglicht.



Die Thermolyse von (1) muß im Hochvakuum ($<10^{-4}$ Torr) durchgeführt werden, um die nach höherer Reaktionsordnung erfolgende Disproportionierung von Diimin^[3]



weitgehend auszuschließen. (Wie massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, läßt sich Diimin bei Drücken $<10^{-4}$ Torr und Raumtemperatur ohne Verluste durch meterlange Glasröhren leiten.) Als präparativ besonders vorteilhaft erweist sich der Umstand, daß sowohl (1), als auch das Produkt Tos-M im Hochvakuum nicht flüchtig sind.

Bei der thermischen Zersetzung von (1) erhält man, wie massenspektroskopisch gefunden wurde, neben Diimin auch Stickstoff und Hydrazin^[13]. Offenbar herrschen bei der Freigabe von Diimin aus (1) an der Oberfläche oder im Inneren der Kristalle Druckverhältnisse, die zu einer teilweisen Disproportionierung des Diimins führen. Der prozentuale Anteil der störenden „Nebenreaktion“ am Gesamtumsatz nimmt mit sinkender Thermolysetemperatur sowie in der Reihenfolge (1)-Li > (1)-K > (1)-Na ab (Tabelle 1).

Das bei der Thermolyse von (1) gebildete Gasgemisch besteht nach Durchgang durch ein mit Trockeneis gekühltes Rohr praktisch ausschließlich aus Diimin und Stickstoff^[13].