

Störungstheoretische Behandlung der Chemischen Reaktivität^[**]

Von Robert F. Hudson^[*]

Das störungstheoretische Verfahren zur Erfassung chemischer Reaktionen wird auf einfache Weise dargelegt, wobei von der allgemeinen Hypothese ausgegangen sei, daß die *anfängliche Störung den Verlauf einer Reaktion bestimmt*. Dieser Ansatz wird benutzt, um eine allgemeine Theorie als Alternative zur Theorie des Übergangszustandes zu entwickeln. So augenscheinlich verschiedenartige Konzepte wie die Symmetrieregeln für cyclische Prozesse und das Begriffsschema der harten und weichen Säuren und Basen können anhand dieses Verfahrens hergeleitet werden, das auf radikalische Reaktionen sowie auf aliphatische und aromatische Substitution angewandt wird.

1. Einleitung

Die quantitative Behandlung der Reaktivität bleibt eines der schwierigsten und doch interessantesten Probleme der Chemie, von besonderer Bedeutung im Gebiet der Reaktionsmechanismen. Die chemische Reaktivität wird üblich mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes erörtert^[1], aber dieses Verfahren hat insofern rigorose Grenzen^[2], als weder die Aktivierungsenergie noch die Aktivierungsentropie mit angemessener Genauigkeit berechnet werden können – abgesehen von den allereinfachsten Reaktionen (z. B. H + H₂).

Der Chemiker verlangt nach einer Näherung, die sich auf große Moleküle anwenden läßt, und er ist besonders daran interessiert, wie sich bestimmte strukturelle Änderungen auf Reaktivität und Produktzusammensetzung auswirken. In den letzten Jahren ist das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, das auf einfache Weise aufzeigt, welche Reaktionen stattfinden können und welche nicht, bei der Untersuchung konzertierter Reaktionen besonders erfolgreich gewesen^[3]. Es wird gegenwärtig offensichtlich, daß die darauf zurückgehenden Regeln Teil einer umfassenderen Konzeption zur Behandlung chemischer Reaktionen^[4] und zur näherungsweisen Bestimmung von Energieoberflächen sind. Die Störungstheorie steht im Mittelpunkt der meisten sich nun entwickelnden Methoden, und wir versuchen im vorliegenden Beitrag, dieses Verfahren so einfach darzulegen, wie es auch jedem Experimentalchemiker verständlich sein sollte. Die grundlegenden Gleichungen werden sodann auf eine Vielfalt chemischer Vorgänge angewandt.

2. Die Störungsmethode

Im Gegensatz zur Theorie des Übergangszustandes versucht die Störungsmethode^[5] nicht, die Aktivierungsenergie einer Reaktion zu berechnen. Es wird vielmehr die Energieänderung im Anfangszustand der Reaktion unter-

sucht, in dem die Orbitale der Reaktanden miteinander in Wechselwirkung geraten (d. h. sich gegenseitig stören), und im wesentlichen wird die Anfangssteigung der Energiekurve bestimmt.

Die grundlegende Idee der Störungsmethode besteht darin, daß beim Annähern zweier wechselwirkender Systeme die gemeinsame Wellenfunktion des gestörten Gesamtsystems durch geeignete Kombinationen der Wellenfunktionen der beiden ungestörten Moleküle gegeben ist. Die gesamte Störungsenergie kann dadurch erhalten werden, daß die Wechselwirkung eines jeden Orbitalpaars getrennt untersucht wird.

Die Orbitale können einander auf verschiedene Weise beeinflussen, je nach ihrer Symmetrie und ihren relativen Energien. Bei der Störungsmethode wird diese Wechselwirkung durch einen Hamilton-Operator H' repräsentiert, der den ursprünglichen Operator H⁰ des ungestörten Ausgangssystems modifiziert, so daß

$$H = H^0 + H'$$

gilt.

Die Schrödinger-Gleichung kann nach dem üblichen Variationsprinzip gelöst werden, das zu einem simultanen Gleichungssystem

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

für die Energie E als Folge der Wechselwirkung zwischen den Orbitalen Ψ_1 und Ψ_2 mit den Energien α_1 und α_2 führt; β ist das Resonanzintegral der spezifischen Wechselwirkung:

$$\beta = \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle \quad (2)$$

Zwei allgemeine Situationen sind von Bedeutung, nämlich die Wechselwirkung entarteter Orbitale und die Wechselwirkung nicht-entarteter Orbitale.

2.1. Entartete Orbitale

Für $\alpha_1 = \alpha_2$, z. B. bei der Wechselwirkung zweier gleicher Atome oder Radikale, liefert die Schrödinger-Gleichung

[*] Prof. Dr. R. F. Hudson
University Chemical Laboratory
Canterbury, Kent (England)

[**] Nach einer Vorlesungsreihe an der University of Rochester, New York (September bis Dezember 1970), und an der Universitet i Bergen (August bis September 1971).

(bei Vernachlässigung des Überlappungsintegrals) die beiden Lösungen

$$E_+ = \alpha + \beta; \quad E_- = \alpha - \beta \quad (3)$$

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Orbitalen führt also zu einer Aufspaltung in ein bindendes und ein antibindendes Orbital (Abb. 1). Für zwei Elektronen beträgt die Bindungsenergie 2β .

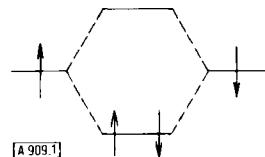


Abb. 1. Wechselwirkung zweier einfach besetzter entarteter Orbitale.

Für die Wechselwirkung zweier organischer Radikale R und S, die zwischen den Atomen r und s stattfindet, gilt:

$$\begin{aligned} \beta &= \langle \Psi_j | H | \Psi_k \rangle \\ &= \langle C_{rj} \varphi_r | H | C_{sk} \varphi_s \rangle = C_{rj} C_{sk} \langle \varphi_r | H | \varphi_s \rangle = C_{rj} C_{sk} \beta_{rs} \end{aligned}$$

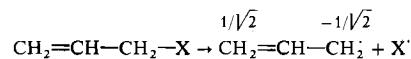
C_{rj} und C_{sk} sind die Koeffizienten, mit denen die Atomorbitale φ_r bzw. φ_s an den Atomen r bzw. s in die Linear-kombination für die Molekularorbitale Ψ_j des Radikals R und Ψ_k des Radikals S eingehen.

Hieraus resultiert

$$\Delta E = 2 C_{rj} C_{sk} \beta_{rs} \quad (4)$$

Dies ist bekannt als *Störung erster Ordnung*.

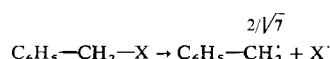
Als Beispiel^[6] wird die Dissoziation von Allyl- und Benzylverbindungen betrachtet; für diese Verbindungen sind die Koeffizienten der nichtbindenden Orbitale durch die Longuet-Higgins-Regel gegeben^[7]. Die Dissoziationsenergie ΔE wird durch die Kombination des jeweiligen Radikals mit dem Atom X erhalten und ist hauptsächlich das Ergebnis der Störung^[8] des nichtbindenden Orbitals des Radikals durch das Atomorbital von X.



Die Dissoziationsenergie setzt sich zusammen aus der Energieänderung der σ -Bindung und der Energieänderung der π -Bindung. Damit gilt:

$$\Delta E_A = E_{c-x} + \Delta E_\pi = E_{c-x} + 2\beta(1 - 1/\sqrt{2})$$

Für die Dissoziation



gilt analog:

$$\Delta E_B = E_{c-x} + \Delta E_\pi = E_{c-x} + 2\beta(1 - 2/\sqrt{7})$$

Daraus folgt

$$\Delta E_B - \Delta E_A = -2\beta(2/\sqrt{7} - 1/\sqrt{2}) \approx -0.10\beta$$

Nimmt man β zu ≈ 1 eV an, dann erhält man für $\Delta E_B - \Delta E_A \approx 2.3$ kcal/mol, einen Wert, der dem Unterschied der Bindungsenergien in Benzyl- und Allylverbindungen nahekommt.

Mit den nach einer einfachen Hückel-Methode berechneten Werten für die Koeffizienten C_{rj} haben Fukui et al.^[9] Gl. (4) auf die Dissoziationsenergien verschiedener aliphatischer Moleküle angewandt (Abb. 2).

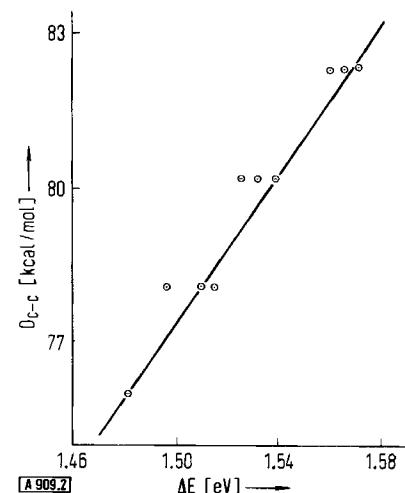


Abb. 2. Vergleich berechneter Störungsenergien ΔE [Gl. (4)] und experimenteller Bindungsenergien D_{c-c} für die Kohlenwasserstoffe: n-Hexan (1-Methylpentan), 2-Methylpentan, 2,3-Dimethylbutan und 2,2-Dimethylbutan.

Störungen erster Ordnung sind additiv; für die Wechselwirkung an mehreren Stellen im Molekül gilt deshalb

$$\Delta E = 2 \sum C_{rj} C_{sk} \beta_{rs} \quad (5)$$

Diese Gleichung ist für konzertierte Reaktionen von Bedeutung.

Sind beide wechselwirkenden Orbitale doppelt besetzt, so gilt nach Gl. (3)

$$\Delta E = 2\beta - 2\beta = 0$$

Dies kann jedoch nicht richtig sein, denn die Wechselwirkung zwischen zwei abgeschlossenen Elektronenschalen, z. B. zwischen zwei Heliumatomen, führt insgesamt zu einer Zunahme der Energie, d. h. zu einer Abstoßung. Diese Abstoßung kann indirekt eingeführt werden, indem bei der Lösung des Gleichungssystems (1) das Überlappungsintegral S beibehalten wird. Dadurch erhält man:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}; \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (6)$$

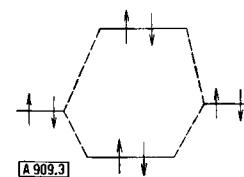


Abb. 3. Wechselwirkung zweier doppelt besetzter entarteter Orbitale.

Sind also zwei Elektronen in jedem Orbital, dann ist die Energieänderung ΔE bei der Wechselwirkung der beiden

doppelt besetzten Atomorbitale durch

$$\Delta E = \frac{4\alpha S^2 - 4\beta S}{1 - S^2} \quad (7)$$

gegeben.

Bei Einführung der Mulliken-Approximation^[10], d. h. $\beta = KS$, geht Gl. (7) über in

$$\Delta E = -(K - \alpha)S^2 \quad (8)$$

Diese Gleichung stellt den Zusammenhang her zwischen der Abstoßungsenergie abgeschlossener Elektronenschalen und dem Überlappungsintegral, das der Berechnung zugänglich ist^[11].

2.2. Nichtentartete Orbitale

Gewöhnlich ist $\alpha_1 \neq \alpha_2$, d. h. die in Wechselwirkung tretenden Orbitale sind nicht entartet. Dies entspricht der Wechselwirkung eines Elektronen-Donors (eines 2-Elektronen-Orbitals) der Energie α_1 mit dem leeren Orbital eines Elektronen-Acceptors der Energie α_2 .

Die Lösung von Gl. (1) ergibt in diesem Fall

$$E = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2} \quad (9)$$

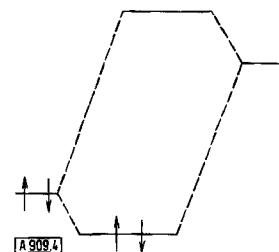


Abb. 4. Wechselwirkung eines doppelt besetzten Orbitals der Energie α_1 mit einem leeren Orbital der Energie α_2 .

Für $\alpha_1 \gg \alpha_2$ gilt

$$E = 2\alpha_1 + 2\beta^2/\alpha_1 - \alpha_2$$

und damit

$$\Delta E = 2\beta^2/\alpha_1 - \alpha_2$$

Analog zu Gl. (4) folgt für die Wechselwirkung zwischen den Atomen r und s der beiden Moleküle R und S

$$\Delta E = \frac{2(C_{rj}C_{sk}\beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} \quad (10)$$

Dieses Verfahren kann durch Berechnung der π -Bindungsenergieänderung bei Kombination von zwei Doppelbindungen zu Butadien illustriert werden. So findet man zwar die Störungsenergie erster Ordnung zu ca. 0 (unter Vernachlässigung von S), die Beziehung zweiter Ordnung ergibt jedoch eine Energie von 0.5 β (zum Vergleich: die Resonanzenergie nach der Hückel-Methode beträgt 0.48 β).

Im allgemeinen ist die Situation aber komplizierter, und es muß die Wechselwirkung mehrerer besetzter Orbitale j

des Donors, etwa eines konjugierten Nucleophils oder eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, mit mehreren unbesetzten Orbitalen k des Acceptors berücksichtigt werden. Diese Störungen sind additiv, so daß für die Gesamtenergie

$$\Delta E = 2 \sum_j^{\text{bes.}} \sum_k^{\text{unbes.}} \frac{C_{rj}^2 C_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_j - \alpha_k} \quad (11)$$

resultiert^[5].

Bei manchen Reaktionen findet die Wechselwirkung zwischen den beiden Reaktanden im Übergangszustand an jeweils mehreren Atomen statt; daher müssen die einzelnen Störungen additiv berücksichtigt werden, wobei die AO-Koeffizienten eben aus den entsprechenden Wellenfunktionen Ψ_j und Ψ_k erhalten werden [vgl. Gl. (5)]. Für den allgemeinen Fall, in dem sich besetzte Orbitale j des Moleküls R mit unbesetzten Orbitalen k des Moleküls S sowie umgekehrt besetzte Orbitale k des Moleküls S mit leeren Orbitalen j des Moleküls R in Wechselwirkung befinden, erhält man so^[5]:

$$\Delta E = 2 \sum_j^{\text{bes.}} \sum_k^{\text{unbes.}} \frac{(\sum C_{rj}C_{sk}\beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} + 2 \sum_k^{\text{bes.}} \sum_j^{\text{unbes.}} \frac{(\sum C_{rj}C_{sk}\beta_{rs})^2}{\alpha_k - \alpha_j} \quad (12)$$

Diese Gleichung gilt besonders für Cycloadditionen und ähnliche konzertierte Reaktionen (vgl. Abschnitt 9). In speziellen Fällen, in denen ein bestimmtes Orbital k (ein leeres Acceptororbital), das am Atom s des Moleküls S lokalisiert ist, mit Orbitalen j (besetzten Donororbitalen) an R wechselwirkt (wie z. B. in einigen einfachen π -Komplexen), vereinfacht sich Gl. (12) zu

$$\Delta E = 2 \sum_j^{\text{bes.}} \frac{(\sum C_{rj}C_{sk}\beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} \quad (13)$$

Bei der Beteiligung polarer Moleküle sind die Coulomb-Anziehung und die interelektronische Abstoßung zu berücksichtigen. Ein Mehrelektronen-Störungsmodell^[12], das explizit die Kern-Kern- und die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung im Rahmen der Zentralfeld-Approximation in den Hamilton-Operator einführt, gibt als Näherungsgleichung für die Störungsenergie

$$\Delta E \approx q_r q_s \Gamma_{rs} + 2 \sum_j^{\text{bes.}} \sum_k^{\text{unbes.}} \frac{C_{rj}^2 C_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_j - \alpha_k} \quad (14)$$

wobei q_r und q_s die formalen Ladungen an den Atomen r und s sind.

Der Einelektronen-Hamilton-Operator H ist hier durch $H = H' - (e^2/R_{rs})$ ersetzt, und die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung ist durch

$$\int \varphi_i(1) \varphi_k(2) H \varphi_i(1) \varphi_k(2) d\tau_1 d\tau_2$$

gegeben. Die Kern-Kern-Abstoßung beträgt $Z_R Z_S e^2 / R_{rs}$.

Gl. (14), die sich für die Wechselwirkung neutraler Spezies zu Gl. (11) vereinfacht, ist bei der Interpretation nucleophiler Substitutionen besonders nützlich (vgl. Abschnitt 3).

3. Reaktionswege

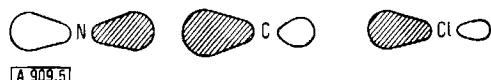
Die nach den in Abschnitt 2 angeführten Verfahren berechneten Energien gelten nur für schwache Wechselwirkungen, denn nur unter solchen Bedingungen kann die Wellenfunktion des Gesamtsystems hinreichend genau durch eine Kombination der Funktionen der Ausgangssysteme beschrieben werden. Die chemische Reaktion jedoch, die ja über einen Übergangszustand verläuft, geht mit beachtlichen Änderungen der Kernanordnungen einher, und wir müssen uns deshalb die Frage stellen, unter welchen Bedingungen denn die anfängliche Störung die chemische Reaktivität widerspiegelt.

Als Beispiel wollen wir die Wechselwirkung eines Elektronendonors mit einer C—Cl-Bindung untersuchen, deren Orbitale durch

$$\Psi_+ = C_1\varphi_C + C_2\varphi_{Cl}; \quad \Psi_- = C_2\varphi_C - C_1\varphi_{Cl}$$

mit $C_2 > C_1$ charakterisiert sind. Dies bedeutet, daß – wie von der Polarität der Bindung C→Cl gefordert – die Elektronendichte am Chloratom größer ist als am Kohlenstoffatom. Der Mechanismus der Substitution wird klassisch durch die Anziehung zwischen dem Nucleophil und dem Kohlenstoffatom aufgrund der Coulomb-Kräfte erklärt.

Überdies ist die Koeffizientendichte des antibindenden Orbitals Ψ_- am Kohlenstoff größer als am Chlor ($C_2 > C_1$). Als Folge davon dirigiert auch das zweite Glied in Gl. (14) das Nucleophil zum Kohlenstoff und zwar entlang der C—Cl-Achse, wie man in Anbetracht der Symmetrie des antibindenden Orbitals (Abb. 5) leicht erkennt.



A 909.5

Abb. 5. Wechselwirkung eines Nucleophils mit dem antibindenden Orbital Ψ_- einer C—Cl-Bindung im Anfangsstadium der Substitutionsreaktion.

Da die Wechselwirkungsenergie durch Gl. (10) gegeben ist, d. h.

$$\Delta E \sim C_C^2 / (\alpha_N - \alpha_E)$$

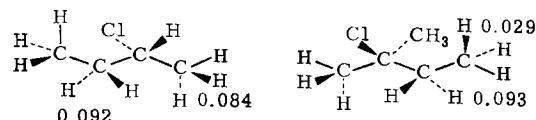
wobei α_N bzw. α_E die Energie des nucleophilen bzw. elektrophilen Orbitals bedeutet, kann ein Zusammenhang zwischen den relativen Reaktivitäten einer Reihe von Alkylhalogeniden und den C_C -Werten gefunden werden^[13], weil Änderungen in $1/\alpha_N - \alpha_E$ relativ klein sind (Tabelle 1)*.

Tabelle 1. Reaktivitätskoeffizienten für einige Alkylhalogenide; nach der EH-Methode berechnet^[13].

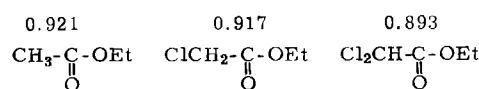
RCl	α_E [eV]	C_C^2	$C_{\beta-H}^2$
CH ₃ Cl	1.870	1.091	—
C ₂ H ₅ Cl	1.624	0.929	0.0793
(CH ₃) ₂ CHCl	1.487	0.914	0.0862
(CH ₃) ₃ CCl	1.237	0.847	0.0911

[*] Wegen der niedrigen Energie des nucleophilen Orbitals im Vergleich zu α_E .

Die relative Geschwindigkeit der β -Eliminierung wird analog durch die Koeffizientendichte am β -H-Atom im tiefsten unbesetzten Orbital (LUMO) des Alkylhalogenids bestimmt^[13] (Tabelle 1). Darüber hinaus kann die Saytzeff-Regel^[14] für die Richtung der Eliminierung in einem Alkylhalogenid durch die Größe dieser Orbitalkoeffizienten erklärt werden – wie an den folgenden Beispielen gezeigt sei – wobei die (für die *anti*-Eliminierung^[*] verlangte) *gauche*-Form angenommen wird:

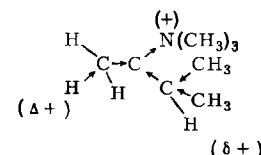


Im Falle starkpolarer Moleküle folgt jedoch im allgemeinen die Reaktivität nicht der Größe dieser Orbitalkoeffizienten^[13], wie z. B. bei den folgenden Estern, bei denen die Hydrolysegeschwindigkeiten eine zu den Koeffizienten C_C entgegengesetzte Reihenfolge aufweisen:



Die Änderungen sind jedoch klein, und in diesem Fall bestimmt die zunehmende Ladung am Carbonylkohlenstoff die Reihenfolge der Reaktivität, d. h. der erste Ausdruck in Gl. (14) dominiert.

Ähnlich führt die Hoffmann-Regel für die Eliminierung bei Onium-Salzen zu einer der Saytzeff-Regel entgegengesetzten Folge der Eliminierungsgeschwindigkeiten^[14]. Hier kontrollieren wohl Coulomb-Kräfte die Reaktion^[**], wie es die von Ingold erstmals beachteten großen induktiven Effekte^[16a] nahelegen:



Die Wechselwirkung nach Gl. (10) führt zu einem Gesamtsystem (Abb. 4), in dem es zu einer geringen Ladungsübertragung von Ψ_N nach Ψ_- kommt. Damit wird das antibindende Orbital Ψ_- teilweise besetzt, d. h. die C—Cl-Bindung erhält zusätzlich antibindenden Charakter, wodurch diese Bindung geschwächt wird und die Kerne sich entlang der Reaktionskoordinate verschieben. Dieser Zusammenhang zwischen Ladungsübertragung und Bindungsaustausch wurde von Fukui et al.^[17] auf der Grundlage der einfachen Hückel-Methode behandelt. Für das i-te MO gilt

$$(\alpha_r - E_i)(C_i^i)^2 + \sum_s C_i^i C_s^i \beta_{rs} = 0$$

[*] Berechnungen zeigen, daß der $C_{\beta-H}$ -Wert in dieser Konformation am größten ist, und sagen somit *anti*-Eliminierung voraus [15].

[**] Der β -Wert der Brønsted-Beziehung ist für die Eliminierung bei Onium-Salzen um vieles größer als bei Neutralverbindungen [16b].

wobei sich die Summierung über alle benachbarten Atome s des Atoms r erstreckt, d. h.

$$\sum_s (C_{sr}^i)(C_s^j) = \frac{\alpha_r - E_i}{(-\beta_{sr})} (C_s^j)^2 \quad (15)$$

Die Energien besetzter Molekülorbitale sind normalerweise niedriger als α_s , die der unbesetzten hingegen höher. So wird die Summierung positiv für besetzte MOs und negativ für unbesetzte. Der Ort der größten Koeffizientendichte im höchsten besetzten (HOMO) oder im tiefsten unbesetzten Orbital (LUMO) ist damit die Stelle, an der die Bindungen mit benachbarten Atomen durch Ladungsübertragung am empfindlichsten geschwächt werden.

Weitere Dehnung der C—Cl-Bindung – die notwendig ist, um den Übergangszustand zu erreichen – bewirkt einen regulären Wechsel der Orbitalenergien und -koeffizienten. Mit abnehmender Überlappung nimmt die Energie von Ψ_- ab, wodurch der Energieunterschied zwischen α_N und α_E solange verringert wird, bis die Kerne getrennt sind (Abb. 6). Gleichzeitig erhöhen sich die Koeffizienten C_{Cl} in Ψ_+ und C_C in Ψ_- auf den Endwert 1 der getrennten Atome.

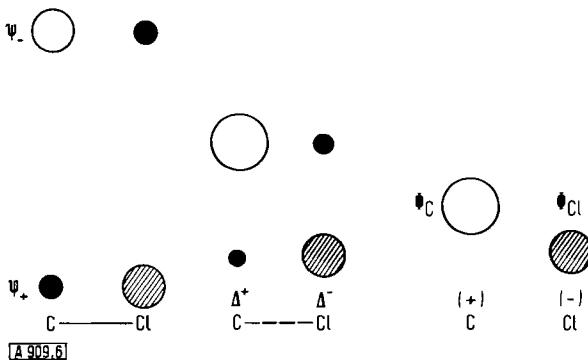


Abb. 6. Zur Lockerung einer C—Cl-Bindung unter Ladungsübertragung bei nucleophiler Substitution.

Dieses Verhalten, das dem schon früher^[18] bei einer empirischen Behandlung der Nucleophilie beschriebenen Verhalten ähnlich ist, wurde von Fukui in folgende Regeln gefasst:

1. Die Stelle der größten Koeffizientendichte im HOMO oder im LUMO ist zugleich die Stelle, an der bei elektronenabgebenden bzw. -aufnehmenden Wechselwirkungen am ehesten die Bindungen mit Nachbaratomen geschwächt werden.
2. Der Energieunterschied zwischen Donor- und Acceptororbitalen nimmt während der Reaktion ab.
3. Die Koeffizienten dieser Orbitale nehmen während der Reaktion zu (bis zum Wert 1).

Die Änderungen sind bei σ -Bindungen stärker ausgeprägt als bei π -Bindungen – dies folgt aus dem größeren Einfluß des Überlappungssintegrals in gesättigten Systemen – und führen zu Rehybridisierung, wie bei der Bildung eines S_N2-Übergangszustandes. Während der Reaktion werden die Ausgangsorbitale in die drei Molekularorbitale des Übergangszustandes überführt, wie das Korrelationsdiagramm in Abbildung 7 zeigt.

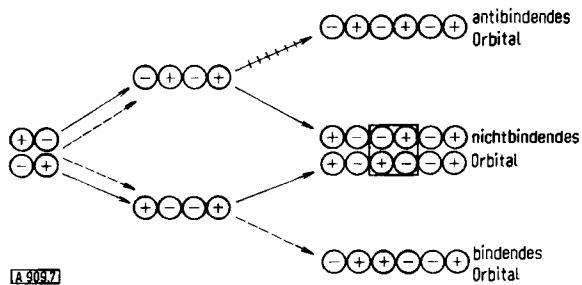


Abb. 7. Korrelationsdiagramm für den Übergangszustand der S_N2-Reaktion.

Man erkennt, daß das nucleophile Orbital durch die Wechselwirkung mit dem antibindenden Orbital des Elektronenphils in das nichtbindende Orbital des Übergangszustandes transformiert wird (ursprünglich^[19] als Resonanzhybrid aus N⁻RX und NR X⁻ formuliert). Die anfängliche Störung bestimmt so die Bildung des Übergangszustandes.

Es ist nun notwendig, die allgemeine experimentelle Methode zu erörtern, die Information über das Ausmaß der zum Übergangszustand führenden Wechselwirkung zwischen den Reaktanden liefert. Die Wechselwirkung von zwei ähnlichen Nucleophilen der Orbitalenergien α und α' mit einem Acceptororbital Ψ^* der Energie α_s und des Koeffizienten C_s an der Reaktionsstelle ergibt einen Unterschied $\Delta\Delta E$ zwischen den Störungsenergien zweiter Ordnung der beiden Wechselwirkungen (Abb. 8):

$$\Delta\Delta E = \frac{2C_s^2\beta^2}{\alpha - \alpha_s} - \frac{2C_s^2\beta^2}{\alpha' - \alpha_s} \approx 2C_s^2 \frac{(\alpha' - \alpha)\beta^2}{(\alpha - \alpha_s)^2}$$

Gleichermaßen gilt für die Wechselwirkung mit einem Atomorbital φ_s der Energie α_s^0 , die zur Bildung einer kovalenten Bindung führt

$$\Delta\Delta H \approx \frac{2\beta^2(\alpha' - \alpha)}{(\alpha - \alpha_s^0)^2}$$

so daß

$$\Delta\Delta E \approx C_s^2 \left(\frac{\alpha - \alpha_s^0}{\alpha - \alpha_s} \right)^2 \Delta\Delta H$$

oder anders ausgedrückt

$$\Delta\Delta E \approx \chi \cdot \Delta\Delta H \quad (16)$$

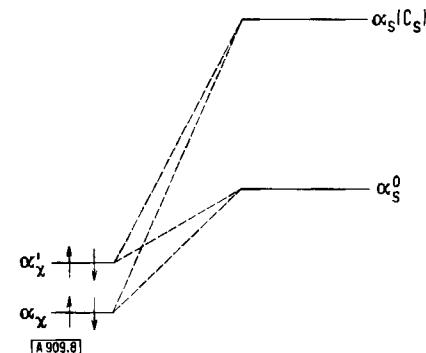


Abb. 8. Zur Wechselwirkung zweier ähnlicher Nucleophile mit Acceptororbitalen.

Dementsprechend gilt für $\alpha_s \ll \alpha_s^0$: $\chi \rightarrow 0$, und für $\alpha_s \rightarrow \alpha_s^0$ sowie $C_s \rightarrow 1$: $\chi \rightarrow 1$.

Dies sind die Grenzbedingungen für eine verallgemeinerte *lineare Beziehung der freien Energie*, die normalerweise parametrisch^[20] oder aus Energieprofilen^[21] abgeleitet wird. Für die Reaktion an einem Wasserstoffatom erhält man so (bei Vernachlässigung von Entropieunterschieden) die Brønsted-Beziehung^[1]

$$\log k/k' = \chi(pK_a - pK'_a) \quad (17)$$

Der Wert von χ für eine bestimmte Reaktion variiert beträchtlich mit der Natur des Substrats. So ändert sich bei der basekatalysierten Enolisierung von Ketonen^[22] χ von ca. 0.9 auf 0.4, wenn die Basizität des korrespondierenden Anions abnimmt. Die Bindungsbildung im Übergangszustand ist deshalb mit dem weniger basischen Nucleophil weiter fortgeschritten – eine Regel, die erstmals von Swain hergeleitet wurde^[23].

Bei der β -Eliminierung variiert χ von 0.17 bis 0.88^[16, 24], was einen Wechsel vom E_1 - zum $E_1\text{cB}$ -Mechanismus widerspiegelt^[25].

Gl. (17) wurde mittlerweile auf Reaktionen einer Vielfalt elektrophiler Zentren angewandt^[26] und liefert normalerweise – obwohl Abweichungen gefunden werden^[26] – ein Maß für die Wechselwirkung im Übergangszustand. In der Aromatenchemie besteht zwischen der Geschwindigkeit der elektrophilen Substitution an einer Reihe polycyclischer Arene und deren Basizität^[27] in HF ein logarithmischer Zusammenhang. Ähnlich ergibt die relative Reaktivität zweier ähnlicher aromatischer Verbindungen, z. B. Toluol und Benzol, gegenüber verschiedenen Elektrophilen ein Maß für die Größe der Wechselwirkung im Übergangszustand, wie in der Regel von Brown und Nelson angenommen wird^[28]. Da die so erhaltenen Selektivitäten von ca. 1.5 bis 10^4 variieren, muß ein breites Spektrum von Strukturen für den Übergangszustand vorhanden sein, wie für S_N2 - und E_2 -Reaktionen gefunden worden ist. Der Übergangszustand kann sich deshalb strukturell beachtlich vom intermediären Wheland-Komplex unterscheiden^[29].

Wir kommen daher zu dem allgemeinen Schluß, daß die Koeffizientengröße der linearen Beziehung der freien Energie ein Maß für die Störung zwischen den Reaktanden im Übergangszustand ist.

Die verallgemeinerte lineare Freie-Energie-Beziehung ist eine quantitative Aussage der „non-crossing“-Regel^[30] (nicht zu verwechseln mit der gleichnamigen Regel bei Korrelationsdiagrammen). Darüber hinaus ist die Störungsenergie ein Maß für $\partial E / \partial r$, d. h. für die Anfangssteigung der Energiekurve. Die schematische Darstellung in Abbildung 9 zeigt, daß Unterschiede in der Aktivierungsenergie durch Unterschiede dieser Steigungen ($S_1 - S_2$) repräsentiert werden, vorausgesetzt, daß die Energieprofile zweier vergleichbarer Reaktionen ähnliches Aus-

[*] Anstelle von β wird hier χ benutzt, um eine Verwechslung des Brønsted-Koeffizienten (β) mit dem Resonanzintegral β zu vermeiden.

sehen haben^[1]. Gilt die „non-crossing“-Regel, so erhält man

$$\Delta\Delta E \sim \Delta S \sim \Delta\Delta H \quad (18)$$

eine Beziehung, die analytisch abgeleitet werden kann^[31].

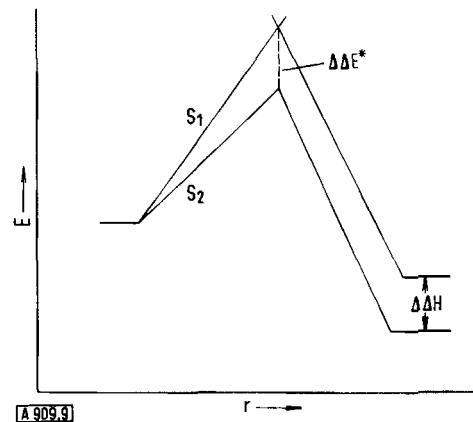


Abb. 9. Schematische Darstellung der Energieprofile zweier ähnlicher Reaktionen.

Daraus folgt, daß die Störungsenergie den Reaktionsverlauf bestimmt und ein Maß für die Reaktivität darstellt, wenn die „non-crossing“-Regel gilt.

4. Radikalabspaltungsreaktionen

Radikalische Reaktionen lassen sich analog den nucleophilen Substitutionen behandeln, allerdings muß hier auch die Wechselwirkung mit besetzten Orbitalen einbezogen werden. Nach Abbildung 10 sind also verschiedene Störungen zu berücksichtigen, aber nach einer ersten Näherung^[32] gilt [vgl. Gl. (11)]:

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{bes.}} \frac{C_{ij}^2 C_{ik}^2 \beta_{ik}^2}{\alpha_j - \alpha_k} - \sum_{\mathbf{k}}^{\text{unbes.}} \frac{C_{ij}^2 C_{ik}^2 \beta_{ik}^2}{\alpha_j - \alpha_k} \quad (19)$$

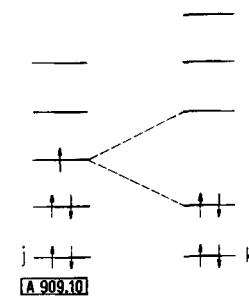


Abb. 10. Wechselwirkung eines einfach besetzten Orbitals Ψ_j mit den HOMO- und LUMO-Orbitalen Ψ_k .

[*] Diese Annahme liegt allen Ableitungen der linearen Freie-Energie-Beziehung zugrunde.

Die Störungsenergie ΔE [Gl. (10)] bedeutet eine Stabilisierung, während die potentielle Energie des reagierenden Systems zunimmt (Abb. 9). Diese Energiezunahme geht auf den Abstoßungsterm [Gl. (7)] zurück, der vereinfachend als konstant angenommen wird und sich so leicht in Gl. (10) einführen läßt [75]. Entsprechend der hier erörterten Behandlung röhren Differenzen in S hauptsächlich von Änderungen in ΔE her.

Im allgemeinen bestimmt die Wechselwirkung des einfach besetzten Orbitals j mit dem höchsten besetzten sowie dem tiefsten unbesetzten Orbital k die Störungsenergie.

Wir betrachten die Wechselwirkung eines Radikals $R\cdot$ mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff $R'CH_2-H$ (Abb. 11). Die C—H-Bindung resultiert ursprünglich aus der Wechselwirkung zwischen den Atomorbitalen an C und an H, wie in Abbildung 11 gezeigt. Aufgrund des Überlappungsterms S [Gl.(6)] liegt die Energie von σ^* normalerweise sehr hoch (vgl. Tabelle 1), und deshalb wechselwirkt $R\cdot$ stärker mit σ als mit σ^* . Mit anderen Worten: Radikale verhalten sich wie schwache Elektrophile^[1], wie man z. B. an den ρ -Werten^[33] der Reaktionen substituierter Toluole erkennt ($\rho = -1.46$ für CCl_3 ; -1.36 für $Br\cdot$ und -1.08 für $(CH_3)_2N\cdot$).

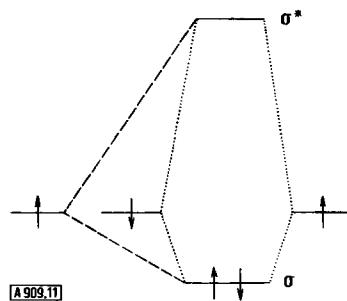


Abb. 11. Zur Wechselwirkung eines Radikals mit der C—H-Bindung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs.

Die nach Gl. (19) bestimmte Reaktivität einer Reihe von Radikalen gegenüber verschiedenen Alkanen wird in Abbildung 12 mit den experimentellen Aktivierungsenergien verglichen; die Übereinstimmung fällt sehr zufriedenstellend aus.

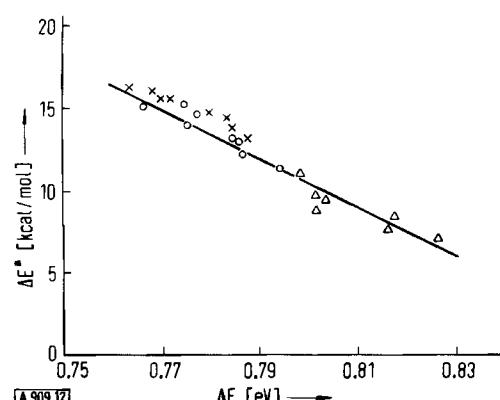
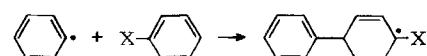


Abb. 12. Vergleich zwischen der Aktivierungsenergie ΔE^* der Radikalabspaltung aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und der Störungsenergie ΔE (Gl. 19).

Eine große Zahl radikalischer Abstraktionsreaktionen kann auf solche Weise behandelt werden, einschließlich

[*] Dies ist nicht notwendig der Fall für andere Typen von Radikalreaktionen. So wird die Addition an aromatische Systeme sowohl von elektronenspendenden als auch elektronenziehenden Substituenten unterstützt, z. B.



weil π^* -Orbitale gewöhnlich eine niedrigere Energie zukommt als σ -Orbitale und die Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons π - und π^* -Niveaus daher vergleichbar werden.

der Abspaltung von Halogenatomen aus Alkyhalogeniden mit Alkyradikalen, Natriumatomen oder Wasserstoffatomen. In Tabelle 2 sind berechnete Störungsenergien den experimentellen Aktivierungsenergien (ΔE^*) für entsprechende Reaktionen zweier Reihen von Alkyhalogeniden gegenübergestellt.

Tabelle 2. Vergleich zwischen Störungsenergie und Aktivierungsenergie einiger radikalischer Abspaltungsreaktionen [32].

$RCl + Na \rightarrow R\cdot + NaCl$	ΔE_b [eV]	ΔE^* [kcal/mol]
CH_3Cl	1.379	9.7
C_2H_5Cl	1.404	9.5
$i-C_3H_7-Cl$	1.494	8.9
$tert.-C_4H_9Cl$	1.496	8.0

$CH_nCl_{4-n} + H \rightarrow CH_nCl_{3-n} + HCl$	ΔE_p [eV]	ΔE^* [kcal/mol]
CH_3Cl	1.379	7-9
CH_2Cl_2	1.756	6
$CHCl_3$	3.20	4.3
CCl_4	3.83	3.5

Die relative Geschwindigkeit der Wasserstoffabspaltung an verschiedenen Stellen in komplizierten Alkanen kann vorausgesagt werden^[32]; Durchschnittswerte der relativen Reaktivität primärer, sekundärer und tertiärer H-Atome sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Störungsenergien ΔE und Geschwindigkeitskonstanten k für die Wasserstoffabspaltung aus Alkanen.

H-Atom	ΔE [eV]	$10^6 k$ [l/mol s] bei $180^\circ C$
CH_4	0.993	—
prim. C—H	1.004	0.3
sek. C—H	1.014	2.7
tert. C—H	1.033	15.0

5. Stabilisierte Radikale

Radikale können auf zweierlei Weise stabilisiert werden:

1. Durch Konjugation wie in Benzyl- und Allylradikalen (vgl. Abschnitt 2.1.). In diesen Fällen ist die Energie des einsamen Elektrons im nichtbindenden Orbital praktisch gleich der Energie im Methylradikal^[1]. Da die Störungsenergie (Gl. (19)) vom Orbitalkoeffizienten C_{rj} des reagierenden Atoms im Radikal abhängt, ist das Methylradikal ($C_{rj}=1$) reaktiver als das Benzylradikal ($C_{rj}=2/\sqrt{7}$). Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn die Resonanzenergie des Benzylradikals berechnet und dann Reaktivität mit thermodynamischer Stabilität in Beziehung gebracht wird. Somit wird ein Benzylradikal leichter gebildet als ein Methylradikal und ist dementsprechend weniger reaktiv. Das ist jedoch nicht immer der Fall. Zum Beispiel ist CH_2-CN ein stabiles Radikal, aber es wird weniger leicht aus CH_3-CN gebildet als C_2H_5 aus C_2H_6 . Dies muß eine Folge der erhöhten Bindungsstärke der C—H-Bindung im Grundzustand von CH_3-CN sein; damit wird die Störungsenergie geringer als nach Gl. (19) gefordert.

[*] Dies zeigt die Grenzen der einfachen HMO-Methode auf. Unterschiede der Elektronenwechselwirkung ergeben für das Benzylradikal ein niedrigeres Ionisationspotential [34].

2. Bestimmte Radikale werden durch 3-Elektronen-Bindungen stabilisiert^[35]. Im Sinne der MO-Theorie bedeutet dies, daß ein Orbital mit zwei Elektronen mit einem einfach besetzten Orbital wechselwirkt, wobei es nach Gl. (6) zu einer Aufspaltung der Orbitale kommt, im Falle der Entartung z. B.

$$\Delta E = \frac{2\alpha + 2\beta}{1 + S} + \frac{\alpha - \beta}{1 - S} - 3\alpha = \frac{(\beta - \alpha S)(1 - 3S)}{1 - S^2}$$

Da in praxi $\beta > \alpha S$ gilt, sind die Radikale stabilisiert, wenn $S_{12} < 0.33$. Der Wert des Überlappungsintegrals S_{12} ist für die $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung üblicherweise kleiner als 0.25^[11]. Als Folge davon sind Radikale wie R_2N-O^- (vgl. NO), RO_2^- , $RCHOR$ und $RCHCl$ stabilisiert und so weniger reaktiv als einfache Radikale^[*].

Im Gegensatz zur größeren Reaktivität von HO_2^- verglichen mit der von HO^- , sind Radikale HO_2^- bei der Abspaltung von Wasserstoff aus Toluol und bei der Oxidation bestimmter Organometallverbindungen weniger reaktiv als $RO\cdot$ -Radikale (z. B. bei der H-Abspaltung aus Toluol gilt für HO_2^- und $(CH_3)_3CO\cdot$ $\Delta log k \approx 4.0$ ^[37, 38]).

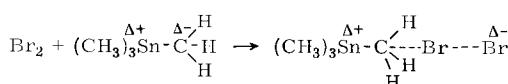
Die Stabilität von Radikalen dieser Art erklärt den kürzlich vorgeschlagenen Radikalpaar-Mechanismus^[39] für Stevens-, Meisenheimer-, Wittig^[40] und ähnliche Umlagerungen. Es ist möglich, daß einige aromatische Umlagerungen, wie z. B. die Benzidin^[41] und die Fischer-Hepp-Umlagerung, über Radikalpaare ablaufen.

6. Elektrophile aliphatische Substitution

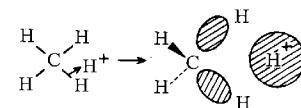
Entwickelt man das Vorgehen einen Schritt weiter, dann sollten σ -Bindungen mit elektrophilen Zentren stark wechselwirken, aber bis vor kurzem wurden nur wenige solcher Reaktionen untersucht. Der Hauptgrund dafür ist, daß die meisten Elektrophile, z. B. H^+ , NO_2^+ , Cl^+ , CH_3CO^+ und R^+ , in Lösung sehr stark solvatisiert oder komplexiert sind, wodurch die Energien der jeweiligen „unbesetzten“ Orbitale wesentlich angehoben werden. Bestimmte Organometallverbindungen sind reaktive Elektrophile, und besonders die Mercurierung^[42] ist auf den Mechanismus hin untersucht worden. Im Gegensatz zur S_N2 -Substitution verlaufen solche Reaktionen unter Retention^{[42]![**]}. Der Übergangszustand gleicht den „Elektronenmangel“-Verbindungen – wie Borhydriden und be-

[*] Es muß bemerkt werden, daß elektrostatische Faktoren, die den Hybridisierungszustand beeinflussen, die Bedeutung dieser Orbitalaufspaltung verringern können. So behalten die Radikale $\cdot CH_2F$ und NH_2O^- die pyramidalen Struktur bei, während das $CH_3\cdot$ -Radikal planar ist [36].

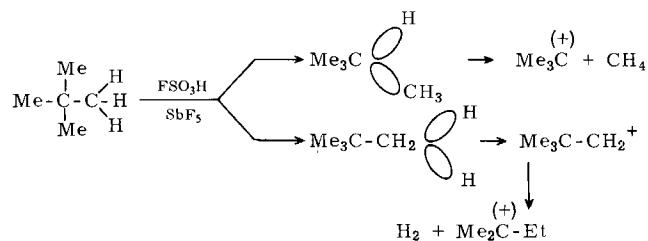
[**] Einige Organometallverbindungen reagieren jedoch unter Konfigurationsinversion (vgl. F. R. Jensen u. D. D. Davis, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4048 (1971); F. R. Jensen, V. Madan u. D. H. Buchanan, ibid. 93, 5283 (1971)), was auf die Bindungspolarität zurückzuführen sein dürfte. Dem Kohlenstoffatom kommt in diesen Fällen die Rolle eines Carbanions in typischer Wechselwirkung mit einem Elektrophil zu, z. B.:



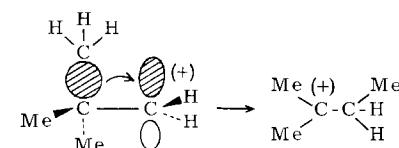
bestimmten Alkylmetall-Spezies – darin, daß er 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen besitzt^[43]. Der Nachweis eines stabilen CH_5^+ -Ions in der Gasphase zeigt^[44], daß bei Abwesenheit von Lösungsmittel die Wechselwirkung zwischen den Elektronen der σ -Bindung und dem leeren 1s-Orbital am Wasserstoff stark ist. Wie bei den radikalischen Reaktionen (Abb. 11) sind die Energien des σ -Orbitals und des 1s-Wasserstofforbitals wahrscheinlich ähnlich und führen zu einer starken Störung:



Das Kohlenstoffatom nimmt keine bipyramidalen Struktur an, sondern behält seine tetraedrische Anordnung bei^[45]. Elektrophile Protolyse und Alkylierung verlaufen über ähnliche Wechselwirkungen^[46], z. B.



Bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung findet eine intramolekulare Störung der gleichen Art statt:

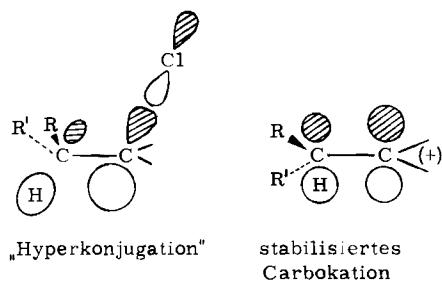


Diese Wechselwirkung im Grundzustand, eine Störung zweiter Ordnung, ist der Hyperkonjugation^[*] mit geringer Überlappung der mischenden Orbitale gleichwertig. Die starke Abnahme des Ionisationspotentials der Radikale $CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C\cdot$ hat die gleiche

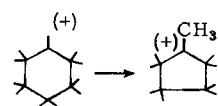
[*] Angesichts der Kontroversen um diesen Begriff, ist sein Gebrauch vielleicht mißverständlich. Gemeint ist hier Mischen von Orbitalen unter Energieverminderung; $\sigma-\sigma^*$ -Wechselwirkungen sind besonders schwach und müssen andere Orbitale nahe dem Kontinuum einbeziehen.

Die Störungsmethode vermittelt eine Erklärung für viele augenscheinliche Anomalien sowie strukturelle Effekte, welche sich einer Interpretation in klassischen Begriffen verschließen. So läßt sich z. B. die anomale Gasphasen-Aciditätsreihe für Alkohole (vgl. J. I. Brauman u. L. K. Blair, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6561 (1968)) auf $n \rightarrow \sigma^*$ - und andere stabilisierende Wechselwirkungen zurückführen. Bei Aminen (große Ionisationspotiale) sind diese viel schwächer, und man beobachtet in der Gasphase und in wässriger Lösung die gleiche Reihenfolge der Basizität. An schwachen Störungen beteiligen sich mehrere Acceptororbitale. Beispielsweise sind für den Einfluß von Schwefelatomen auf die Stabilisierung von Carbanionen sowie auf die Begünstigung von E_2 -Reaktionen (z. B. $CH_3S-CH_2CH_2Cl)n \rightarrow \sigma^*, p_{\pi}-d_{\pi}$ - und $2p_{\pi}-4p_{\pi}$ -Wechselwirkungen anzunehmen, da die σ -, d_{π} - und $4p_{\pi}$ -Niveaus ähnliche Energie besitzen können („Polarisationsorbitale“); mit Gl. (11) läßt sich die gesamte Polarisationsenergie berechnen.

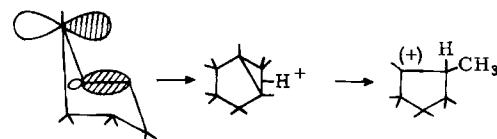
Ursache, ist aber eine starke Störung erster Ordnung (näherungsweise).



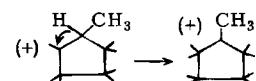
Derartige Umlagerungen können über mehrere Stufen ablaufen, an denen Störungen zweiter Ordnung beteiligt sind, z. B.



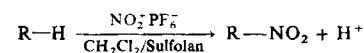
Im ersten Schritt findet gegenseitige Störung einer C—C- σ -Bindung und eines p-Orbitals eines klassischen Carboniumions statt, wie hier gezeigt:



Eine ähnliche Wechselwirkung zwischen der tertiären C—H-Bindung^[4] und dem Carboniumion führt zum stabilsten Produkt^[47].



Nach Olah sollten nicht-klassische Carboniumionen – wie z. B. das Norbornyl-Kation^[48] (Abb. 13) – als Abkömmlinge von CH_5^+ betrachtet werden, und andere elektrophile Austauschreaktionen am Kohlenstoff – z. B. die Nitrierung mit Nitrylsalzen –



verlaufen über ähnliche Zwischenverbindungen.

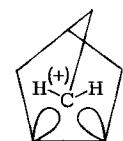


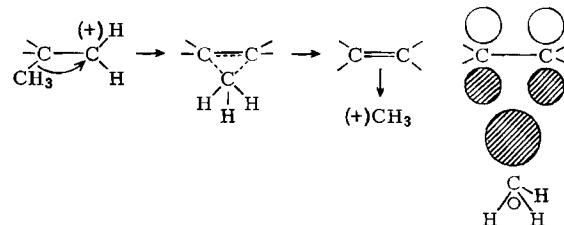
Abb. 13. Norbornyl-Kation.

[*] Die Reaktivität von $\text{R}_3\text{C}-\text{C}$, $\text{R}_2\text{HC}-\text{C}$ und $\text{RH}_2\text{C}-\text{C}$ geht der Homolyse dieser Bindungen parallel.

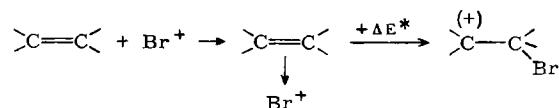
Eine derartige Wechselwirkung ($\sigma-\sigma^*$) bestimmt auch die Stereochemie aller 1,2-Umlagerungen (z. B. Beckmann-, Schmidt- und Lossen-Umlagerung am Stickstoff, Bayer-Villiger-Oxidation, Hydroperoxidumlagerungen sowie E_2 -Eliminierungen). Umlagerungen zu einem carbanionischen Zentrum (z. B. Stevens-, Meisenheimer-Umlagerung) sind symmetrie-verboten.

7. π -Komplexe und aromatische Substitution

Die soeben beschriebene Störung kann zu einer symmetrischen Zwischenverbindung führen, die normalerweise als nichtklassisches Carboniumion^[49] bezeichnet wird. Diese Struktur kann als π -Komplex angesehen werden^[50], der aus einem π -Orbital und einem leeren sp^3 -Orbital der wandernden Alkyl- oder Arylgruppe gebildet wird.



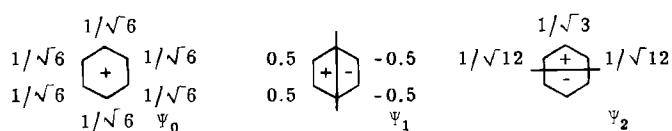
Der Mechanismus der elektrophilen Addition an Olefine ist vor kurzem auf ähnliche Weise erklärt worden^[51]. Demnach formen die meisten Elektrophile, wie Br^+ und J^+ , stabile π -Komplexe, die mit Anionen weiterreagieren.



Protonen aber bilden wegen der geringen Überlappung mit zwei Kohlenstoffatomen sowie der hohen C—H-Bindungsenergie einen stabileren σ -Komplex.

π -Komplexe sind besonders interessant bei den Reaktionen aromatischer Verbindungen, obwohl ihre eigentliche Rolle noch immer umstritten ist^[52]. Die Wechselwirkungsenergie kann nach Gl. (13) berechnet werden, zumal sich die Störungsmethode für die Berechnung schwacher Wechselwirkungen besonders eignet^[53]. Bei genauen Untersuchungen müssen auch Dispersions- und Polarisationskräfte berücksichtigt werden.

Betrachtet sei die Wechselwirkung zwischen Benzol und den Orbitalen von Aczeptoren. Die besetzten Orbitale des Benzols haben die Symmetrie



[*] Die Strukturen und Energien dieser Zwischenverbindungen sind noch immer Ursache vieler Kontroversen [49].

Zweierlei Arten einfacher π -Komplexe sind nachgewiesen worden: die zentrosymmetrische Struktur (I)^[54] und die asymmetrische Struktur (II)^[55].



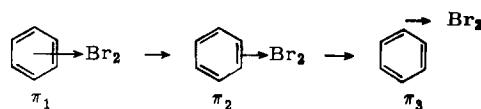
Ihre relativen Stabilitäten können nach Gl. (13) berechnet werden:

$$\begin{aligned} E_I &= 2(6/\sqrt{6})^2 \beta_I^2 / (11.5 - \alpha_s) \\ E_{II} &= 2(2 \cdot 0.5)^2 \beta_{II}^2 / (9.25 - \alpha_s) + 2(2/\sqrt{6})^2 \beta_I^2 / (11.5 - \alpha_s) \end{aligned}$$

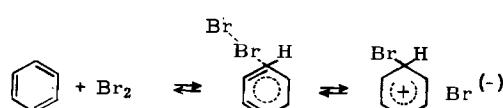
Relative Werte für β_I und β_{II} können aus den entsprechenden Überlappungsintegralen^[56] nach der Mulliken-Näherung bestimmt werden^[10] (vgl. Abschnitt 2.1). Es ist leicht zu erkennen, daß Struktur I durch kleine Werte α_s , d. h. geringe Elektronenaffinitäten (z. B. Cl₂, J₂, Br₂: E_A ≈ 0), begünstigt wird, und Struktur II durch große Werte α_s (z. B. Ag⁺: IP ≈ 7.6 eV). Damit kommen wir zu der allgemeinen Folgerung, daß die Symmetrie des π -Komplexes, der aus einem Acceptor und aus Donororbitalen mit gegebener Symmetrie gebildet wird, von der Größe der Störung abhängt.

Dies wurde von Herndon et al.^[57] benutzt, um anhand eines erweiterten Hückel-Versfahrens die Orientierung von π -Komplexen vorauszusagen. Die so vorausgesagten Orientierungen stimmen nicht immer mit den Röntgen-Strukturen überein^[58], aber die Rotationsbarrieren sind meistens klein.

Wir können nunmehr diese Überlegungen auf die aromatische Substitution^[29], z. B. die Bromierung, anwenden. Wird der Reaktionsablauf als schrittweise Dehnung der Br—Br-Bindung angesehen, dann nähern sich die Energien von σ - und σ^* -Orbital (von Br₂) wie schon beschrieben (Abb. 6) aneinander an. Als Folge davon wird $\alpha_j - \alpha_k$ kleiner und die Störung größer, was nach dem vorher angeführten Argument einen Strukturwechsel des π -Komplexes von π_1 nach π_2 auslöst.



Weitere Energie ist notwendig, um das Halogenatom an einem Kohlenstoffatom wie in Struktur π_3 zu lokalisieren; diese Struktur repräsentiert ein System maximaler Energie, mit anderen Worten den Übergangszustand^[9]. Weitere Zunahme der Störung führt unter Energieabnahme und Rehybridisierung zur Bildung des σ -Komplexes^[59]. Struktur π_3 ist mit dem partiell gebildeten σ -Komplex gleichwertig, der gewöhnlich als Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der elektrophilen Substitution angenommen wird^[60]:



[*] Vgl. den Mechanismus der Alkylwanderung, z. B. der Jacobsen-Umlagerung.

Demnach geht die Bildung des Übergangszustandes mit der Störung des π -Systems an einem bestimmten Kohlenstoffatom einher, um ein „Pseudo- π -Orbital“ auszubilden, wie erstmals von Fukui et al.^[61] und von Brown^[62] vorgeschlagen wurde. Für diese Wechselwirkung geht Gl. (11) über in

$$\Delta E = 2C_{ik}^2 \beta_{rs}^2 \sum_j^{\text{bes.}} \frac{C_{rj}^2}{\alpha_j - \alpha_k}$$

Ist $\alpha_j - \alpha_k$ groß, d. h. liegt das σ^* -Orbital nahe dem Kontinuum (z. B. E_A von Br₂ ≈ 0), dann ist $1/(\alpha_j - \alpha_k) \approx 1/\alpha_i$ und damit

$$\Delta E = 2C_{ik}^2 \beta_{rs}^2 \sum_j^{\text{bes.}} \frac{C_{rj}^2}{\alpha_j} \quad (20)$$

Der Ausdruck $\sum_j^{\text{bes.}} \frac{C_{rj}^2}{\alpha_j}$, von Fukui^[61] Superdelokalisier-

barkeit genannt, bietet ein zufriedenstellendes Maß für die relative Reaktivität an verschiedenen Stellen in polycyclischen Kohlenwasserstoffen (Abb. 14). Da das höchste besetzte Orbital (HOMO) am stärksten mit σ^* in Wechselwirkung tritt, ist dieses Orbital im allgemeinen entscheidend für die Richtung der Substitution. Deshalb wird das Isomerenverhältnis bei der Substitution eines bestimmten aromatischen Kohlenwasserstoffs durch die Größe der Koeffizienten in den sogenannten „Grenz“-Orbitalen bestimmt^[61].

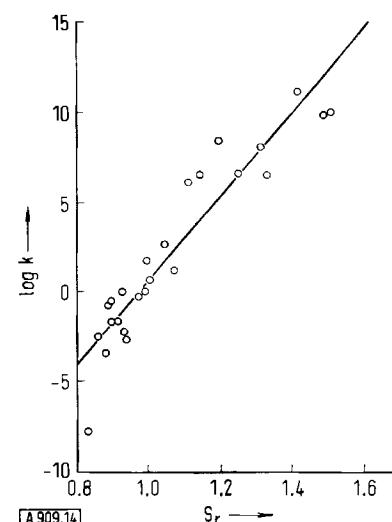
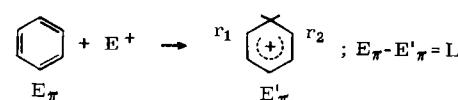


Abb. 14. Zusammenhang zwischen Superdelokalisierbarkeit und Nitrierungsgeschwindigkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Verschiedene Reaktivitätsindizes sind für die Geschwindigkeit der aromatischen Substitution entwickelt worden, und interessanterweise stellt man fest, daß ihnen allen ein vergleichbares Maß an Erfolg zukommt. Häufig benutzt wird die Lokalisierungsenergie L, das ist die Energie, die notwendig ist, um π -Elektronen am Reaktionszentrum für die Bildung des σ -Komplexes zu lokalisieren^[63].



L kann durch direkte Berechnung der π -Energien von Ausgangsverbindung und σ -Komplex erhalten werden oder durch das Näherungsverfahren von Dewar^[64], der darauf hingewiesen hat, daß der Wheland-Komplex ein ungeradzahlig alternierender Kohlenwasserstoff ist, für dessen charakteristisches nichtbindendes Orbital sich die Koeffizienten einfach nach der Longuet-Higgins-Regel ergeben^[7]. Kombination dieses nichtbindenden Orbitals des Wheland-Komplexes mit einem energiegleichen Kohlenstoff-2p-Orbital führt zum π -System des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs, wobei sich die Energie um ΔE_{π} ändert:

$$\Delta E_{\pi} = 2(C_{r_1}^0 + C_{r_2}^0)\beta_{C-C} \quad (21)$$

Aus $-\Delta E \sim \log k$ folgt $\log k \sim (C_{r_1}^0 + C_{r_2}^0)^{1/2}$. Lineare Beziehungen solcher Art wurden für mannigfache aromatische Substitutionen beobachtet^[64]. Die Steigungen der Geraden variieren beträchtlich mit der Art der Reaktion und ergeben β -Werte (ca. 3–13 kcal/mol), die um einiges kleiner sind als der β -Wert einer Kohlenstoff-p _{π} –p _{π} -Bindung. Diese Diskrepanz wird durch die Annahme unvollständiger Bindungsbildung und somit teilweiser Delokalisierung der Bindung im Übergangszustand erklärt^[11].

Die lineare Beziehung $\log k - \Delta E_{\pi}$ (Abb. 15) gründet auf der allgemeinen Freie-Energie-Beziehung (vgl. Gl. (18)), und deshalb können Lokalisierungsenergien nur dann ein Maß

$$\Delta \Delta E \sim \Delta \Delta H \sim \Delta L \quad (22)$$

für die Reaktivität darstellen, wenn die „non-crossing“-Regel gilt. Wie in Abschnitt 3 erklärt wird, hängen Änderungen der Störungsenergie auch direkt mit $\Delta \Delta E$ zusammen, sofern diese Regel gilt; dies scheint der eigentliche Grund dafür zu sein^[31], daß Indices wie Superdelokalisierbarkeit und Lokalisierungsenergie gleichermaßen ein zufriedenstellendes Maß für die chemische Reaktivität ergeben, besonders bei den alternierenden Kohlenwasserstoffen (vgl. Abb. 14 und 15).

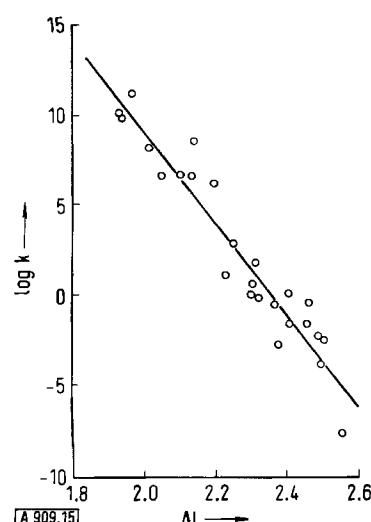


Abb. 15. Zusammenhang zwischen Lokalisierungsenergie (ΔL) und Nitrierungsgeschwindigkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[*] Änderungen der σ -Bindungsenergien und von ΔS^* werden für Reaktionen ähnlicher Moleküle als gleich angenommen.

8. Symmetriekontrollierte Reaktionen

Viel ist in den letzten Jahren über die vorherrschende Rolle der Orbitalsymmetrie bei chemischen Reaktionen geschrieben worden^[65]. Hier soll nun lediglich gezeigt werden, wie die Störungsmethode – angewandt wie in den vorhergehenden Beispielen – zu den Woodward-Hoffmann-Regeln führt, die normalerweise aus Korrelationsdiagrammen erhalten werden^[66]. Dieses letztere Verfahren bedarf der Kenntnis der Symmetrien und der energetischen Reihenfolge der Orbitale sowohl von Reaktanden als auch Produkten.

Bei der Störungsmethode hingegen müssen Symmetrien und Koeffizienten der Orbitale *nur der Reaktanden*^[1] bekannt sein. Es ist bemerkenswert, daß wiederum – wie von Salem gezeigt wurde^[4] – die anfängliche Störung den Reaktionsverlauf bestimmt.

Wir wollen den bekannten Fall der Ringöffnung von Cyclobuten untersuchen; die Reihenfolge der Orbitale ist selbstverständlich, nämlich σ , π , π^* , σ^* . Gruppentheoretisch^[66] bestimmen wir die Symmetrie dieser Orbitale beim konrotatorischen oder disrotatorischen Herausdrehen der Bindungen, die dann mit den ψ -Orbitalen des gleichartig gedrehten Butadiens korreliert werden. Dies ergibt das Korrelationsdiagramm in Abbildung 16.

Um die Störungsmethode^[67] zu veranschaulichen sei der disrotatorische und der konrotatorische Ringschluß des Butadiens betrachtet.

Diese Drehungen erzeugen partielle σ -Bindungen mit dem Resonanzintegral γ . Die Störung erster Ordnung ergibt folgende Wechselwirkungsenergien:

$$\begin{aligned} \text{konrotatorisch } \Delta E_c &= 2c_{12} c_{41}\gamma - 2c_{11} c_{42}\gamma \\ \text{disrotatorisch } \Delta E_d &= 2c_{11} c_{41}\gamma - 2c_{12} c_{42}\gamma \end{aligned}$$

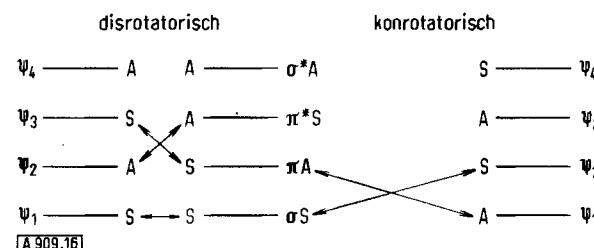


Abb. 16. Korrelationsdiagramm für die Umwandlung von Cyclobuten in Butadien.

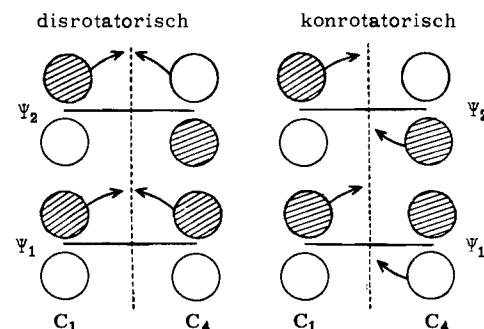


Abb. 17. Disrotatorischer und konrotatorischer Ringschluß von Butadien.

[*] Oder nur der Produkte.

Damit führen beide Vorgänge zu einer bindenden und einer antibindenden Partialbindung. Aus den nodalen Eigenchaften der Orbitale geht deutlich hervor, daß $c_{12} > c_{11}$ und $c_{42} > c_{41}$; daher bewirkt der konrotatorische Vorgang eine größere Stabilisierung.

Wird ein Elektron von Ψ_2 nach Ψ_3 angehoben, dann haben die Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 in den Orbitalen Ψ_2 und Ψ_3 den gleichen Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen; deshalb gilt

$$\Delta E_d = 2c_{11} c_{41}\gamma; \quad \Delta E_c = -2c_{11} c_{41}\gamma$$

und die disrotatorische Drehung ist begünstigt, wie das Korrelationsdiagramm zeigt^[6]. Mit Hilfe der geschlossenen Form^[68]

$$C_{rj} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \sin \frac{j\pi}{n+1}; \quad 1, 2, 3 \text{ für } \Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$$

für die Wellenfunktionen von Polyenen kann dieses Verfahren verallgemeinert werden^[67]. Im Falle des Hexatriens zeigt die Wechselwirkung der drei Orbitale an den endständigen Kohlenstoffatomen an, daß der disrotatorische Ringschluß thermisch begünstigt ist.

$$-\Delta E_c \equiv \Delta E_d = 2c_{13} c_{63}\gamma - 2c_{12} c_{62}\gamma + 2c_{11} c_{61}\gamma$$

Bei der Ringöffnung des Cyclobutens führt nun die anfängliche Störung zu einer Stabilisierung, wenn eine Störung zweiter Ordnung zwischen σ und π^* und zwischen π und σ^* möglich ist. Dies ist – wie bereits für den analogen Ringschluß gezeigt – beim konrotatorischen Verlauf der Fall (vgl. Abb. 18).

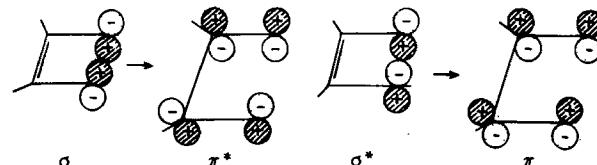


Abb. 18. Orbitalwechselwirkung von σ mit π^* und von π mit σ^* bei der konrotatorischen Ringöffnung von Cyclobuten.

Man erkennt daraus, daß die Anfangsstörungen für Ringschluß- und Ringöffnungsprozesse zu den gleichen Symmetrieregeln führen wie Betrachtungen, die auf der Symmetrie von Ausgangsverbindungen und Endprodukten basieren. Das störungstheoretische Verfahren hat den Vorteil, daß relative Reaktivitäten – zumindest prinzipiell – bei Kenntnis der Orbitalkoeffizienten berechnet werden können.

9. Cycloadditionen

Im folgenden wenden wir uns der Berechnung relativer Reaktivitäten für Cyclisierungsreaktionen, bei denen sowohl Stereochemie als auch Reaktivität bekannt sind, zu.

[*] Die Energiedifferenz für konrotatorische und disrotatorische Prozesse wird auf 0.89 β (ca. 30 kcal/mol) geschätzt, was größtenteils dem theoretisch berechneten Unterschied der Aktivierungsenergien entspricht [70a].

Es ist heutzutage allgemein anerkannt, daß $2\pi + 2\pi$ - und $4\pi + 4\pi$ -Systeme nicht synchron cyclisieren können, während die $4\pi + 2\pi$ -Additionen, wie Diels-Alder-Reaktionen und ähnliche, symmetrieerlaubt sind^[69]. Diese Regeln lassen sich auf σ -Systeme^[70], z. B. auf die Hydrierung von Olefinen und auf viele Additionsreaktionen zweiatomiger Moleküle, ausdehnen. So ist die Addition von Wasserstoff an Halogene symmetrieverboten. Dies folgt direkt aus Gl. (12), denn die anfängliche Störung beinhaltet die Wechselwirkung zwischen den besetzten bindenden und den unbesetzten antibindenden Orbitalen der beiden Reaktanden, wie das Orbitaldiagramm in Abbildung 19 zeigt.

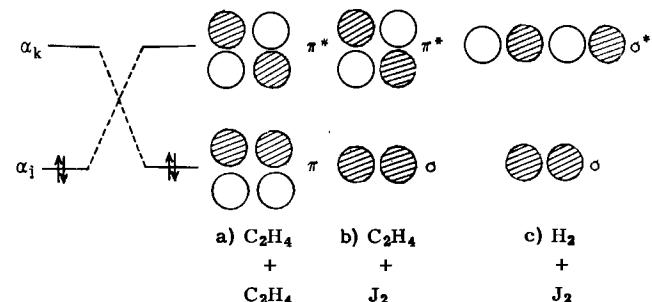


Abb. 19. Orbitalwechselwirkung zwischen $\pi + \pi^-$, $\pi + \sigma^-$ und $\sigma + \sigma^-$ Systemen.

Die Symmetriebeschränkungen können allerdings aufgehoben werden, wenn ein Reaktand (z. B. H_2) koordinativ an ein Metall (z. B. Pt, Pd) gebunden ist, das so als (Hydrierungs-)Katalysator wirkt. Ähnlich kann ein Diimid Wasserstoff konzertiert an eine Doppelbindung addieren, da hierbei die notwendige Symmetrie vorliegt^[70] (vgl. Abb. 20).

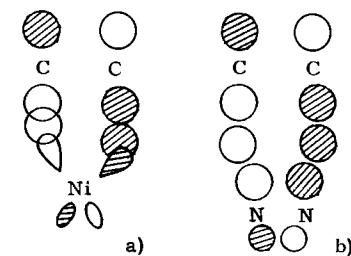


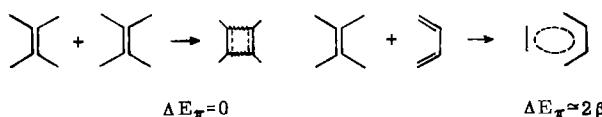
Abb. 20. Katalysierte und konzertierte Hydrierung an einem Metall bzw. Diimid.

Nach Gl. (12) ist die Störungsenergie für die Systeme a), b) und c) in Abbildung 19 durch

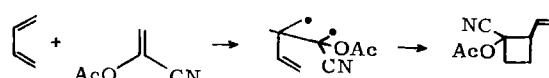
$$\Delta E = \frac{2(C_{rj}C_{sk} - C'_{rj}C'_{sk})^2\gamma^2}{\alpha_j - \alpha_k} + \frac{2(C_{rj}C_{sk} - C'_{rj}C'_{sk})^2\gamma^2}{\alpha_j - \alpha_k} = 0$$

gegeben, da $C_{rj} = C_{sk} = C'_{rj} = C'_{sk}$.

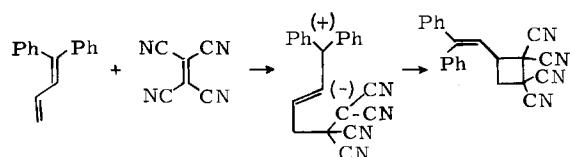
Dies ist gleichbedeutend mit der von Dewar vorgeschlagenen Erklärung^[61], wonach die synchrone Wechselwirkung zweier 2π -Systeme zur anfänglichen Bildung eines dem Cyclobutadien ähnlichen Systems führt, d. h. $\Delta E_\pi = 0$, während $4\pi + 2\pi$ -Systeme einen dem Benzol vergleichbaren Übergangszustand mit positiver Resonanzenergie bilden und deshalb energetisch begünstigt sind.



Thermische Reaktionen von 4π -Systemen sollten über Radikale^[71] verlaufen, z. B.



oder möglicherweise über Zwitterionen^[72], z. B.



wie aus Lösungsmittelleffekten geschlossen wird. Die photochemische Cyclisierung kann jedoch konzertiert ablaufen, da die Promotion eines Elektrons nach π^* eine positive Stabilisierung bewirkt (Abb. 21).

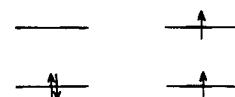


Abb. 21. Zur photochemischen Cyclisierung zweier 2π -Systeme.

Die Reaktionen von Dienen mit aktivierten Olefinen (Dienophilen) sind andererseits symmetrie-erlaubt, wie folgende störungstheoretische Behandlung^[73] für die Wechselwirkung zweier π -Systeme zeigt:

$$\Delta E = 2 \sum_j^{\text{bes.}} \sum_k^{\text{unbes.}} \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} + 2 \sum_j^{\text{unbes.}} \sum_k^{\text{bes.}} \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_k - \alpha_j}; \quad (23)$$

$$\text{d. h. } \Delta E = 2 \left(\sum_j^{\text{bes.}} \sum_k^{\text{unbes.}} - \sum_j^{\text{unbes.}} \sum_k^{\text{bes.}} \frac{(\Sigma C_{rj} C_{sk} \beta_{rs})^2}{\alpha_j - \alpha_k} \right)$$

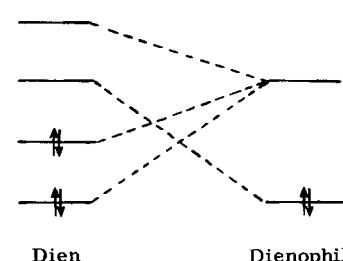


Abb. 22. Reaktion von Dienen mit aktivierten Olefinen.

Aus den relativen Lagen der Orbitale folgt, daß die Wechselwirkungen zwischen den besetzten Orbitalen des Dien

mit den unbesetzten Orbitalen des Dienophils wichtiger sind als die Wechselwirkungen zwischen besetzten Dienophil-Orbitalen und unbesetzten Dien-Orbitalen. Die Koeffizienten von Polyen-Orbitalen ändern sich – wie in Abbildung 17 gezeigt – in gesetzmäßiger Weise^[71]. Für eine Kette von n Atomen gilt

$$(C_1 \equiv C_n) \varphi_{n+1} > (C_1 \equiv C_n) \varphi_n$$

Für die Reaktion von Butadien mit Äthylen gilt

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{2(C'_1 C_1^0 + C'_4 C_2^0)^2 \beta_{rs}^2}{\alpha'_1 - \alpha_2} \quad (+)(-) \\ &\quad (\alpha'_1) \frac{(+)(-)}{C'_1 \quad C'_4} \frac{C_1^0 \quad C_2^0}{\alpha_1 \quad \alpha_2} \quad \text{Dienophil} \\ &+ \frac{2(C_1 C_1^0 + C_4 C_2^0)^2 \beta_{rs}^2}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (\alpha_1) \frac{(+)(+)}{C_1 \quad C_4} \\ \text{oder } \Delta E &= \frac{2(C'_1 C_1^0 + C'_4 C_2^0)^2 \beta_{rs}^2}{\alpha'_1 - \alpha_2} \quad \text{Dien} \end{aligned} \quad (24)$$

Die Störung wird somit hauptsächlich von der Wechselwirkung des höchsten besetzten Dien-Orbitals mit dem tiefsten unbesetzten Orbital des Dienophils bestimmt, wie in der ersten Veröffentlichung von Hoffmann und Wood-

Tabelle 4. Störungsbestimmende Grenzorbitale bei Reaktionen von Dienen mit Dienophilen.

Grenzorbitale des Dien (HOMO)	Grenzorbitale des Dienophils (LUMO)
+	-
+	-
+	-
+	-
+	-
+	-
+	-

ward^[69] und von Fukui^[74] postuliert wurde. Die Symmetrien dieser Grenzorbitale von Dien und Dienophil sind im allgemeinen für konzertierte Bindungsbildung geeignet^[74] (Tabelle 4).

Die Störungsgleichung ist für Voraussagen über das Isomerenverhältnis im Produkt der folgenden Reaktionen benutzt worden:

[*] Dies kann leicht in analytischer Form geschrieben werden.

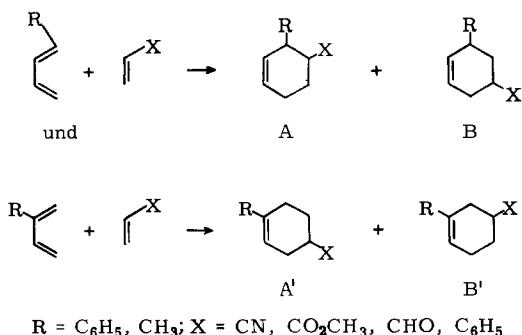


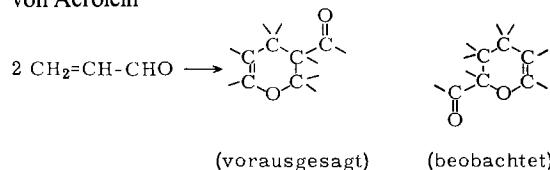
Tabelle 5. Störungsenergien von Cycloadditionen.

Dien	Dienophil	ΔE [kcal/mol]
		endo- exo-
CPD	+ CPD	11.8
CPD	+ MA	18.9
CPDO	+ CPDO	41.7
CPDO	+ MA	20.6
CPD	+ CPDO	28.0
CPDO	+ CPD	21.8

CPD = Cyclopentadien, CPDO = Cyclopentadienon, MA = Maleinsäureanhydrid.

In allen diesen Fällen wird die Bildung des Isomeren A (oder A') vorausgesagt; das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, z. B. für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{CH}_3$: $\text{A} \approx 90\%$, $\text{A}' \approx 80\%$.

In einigen anderen Fällen wird jedoch so das falsche Isomere ausgewählt^[75], z. B. für die selektive Dimerisierung von Acrolein



Hier stellt das Coulomb-Glied^[1] in Gl. (14) einen wichtigen Beitrag dar und bestimmt die Isomerenzusammensetzung^[76]; es bestehen jedoch Zweifel, inwieweit diese und ähnliche Reaktionen konzertierte oder zweistufige Reaktionen sind^[76a].

Darüber hinaus ist es möglich, die Stereochemie des Produkts anhand der Störungsmethode zu ermitteln. Mit cyclischen Reaktanden können *exo*- oder *endo*-Produkte gebildet werden, wie z. B. bei der Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid (Abb. 23).

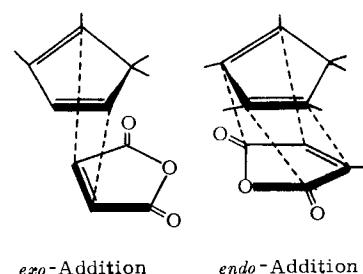
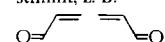


Abb. 23. Cycloadditionsreaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid.

Die bevorzugte Bildung des *endo*-Produkts wird zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den Atomen C2 und C3 des Dien und den aktivierenden Gruppen des Dienophils (z. B. den Carbonylgruppen des Maleinsäureanhydrids) zugeschrieben^[77].

Die Einbeziehung dieser Wechselwirkungen führt zu den Störungsenergien^[78] in Tabelle 5.

[*] Nach O. Eisenstein, J. M. Lefour u. Nguyen Trong Anh (Chem. Commun. 1971, 969) wird die Regiospezifität durch die Wechselwirkung der Atome mit den höchsten HOMO- und LUMO-Koeffizienten bestimmt, z. B.



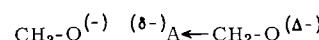
10. Einfluß der Polarität

Bisher haben wir uns auf die Reaktionen unpolarer π -Systeme und von Molekülen geringer Polarität konzentriert, z. B. auf Radikale, bei denen normalerweise die Orbitalwechselwirkungen den Reaktionsverlauf bestimmen. Bei polaren Molekülen kann die Energie der Coulomb-Wechselwirkung (Gl. (14)) wichtig werden, und Coulomb- und Orbital-Terme können entgegengesetzt wirken^[12].

Wird ein Nucleophil durch ein zweifach besetztes Atomorbital ($C_{rs}=1.0$) repräsentiert, dann geht Gl. (14) über in

$$\Delta E = q_r q_s \Gamma_{rs} + 2C_{sk}^2 \beta_{rs}^2 / (\alpha_j - \alpha_k) \quad (14a)$$

Bei bestimmten Verbindungsreihen ändern sich diese beiden Terme gleichsinnig bei Änderung der Struktur des Nucleophils. Wir betrachten als Beispiel den Ersatz eines Wasserstoffatoms in einem Alkoxid-Ion durch einen elektronenanziehenden Substituenten A.



Dies hat zur Folge, daß erstens die formale negative Ladung am nucleophilen Zentrum und zweitens die Energie des „nucleophilen“ Orbitals verringert wird, was zu einer geringeren Orbitalwechselwirkung führt. Unter diesen Bedingungen zeigen die beiden Nucleophile die gleiche Reihenfolge der relativen Reaktivität gegenüber allen elektrophilen Zentren, wie von der Brønsted-Beziehung gefordert wird (Abschnitt 3).

Das ist aber nicht immer der Fall, und die Reihenfolge der Nucleophilie kann sich mit der Natur des Elektrophils ändern^[79]. Dies kann beim Vergleich von Alkylierung und Acylierung verstanden werden. Für Alkylhalogenide ist das erste Glied in Gl. (14) klein, so daß die Reaktivität der Störung nach dem zweiten Glied folgt, z. B. $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ (Abb. 24), d. h. orbital-kontrolliert ist^[80].

Andererseits ist bei der Acylierung wegen der hohen positiven Ladung am Carbonylkohlenstoff das erste Glied in Gl. (14) groß und dominant, obwohl auch der Orbitalbeitrag größer wird, da ein π^* -Orbital unter einem σ^* -Orbital liegt; der erste Term führt so zu einer umge-

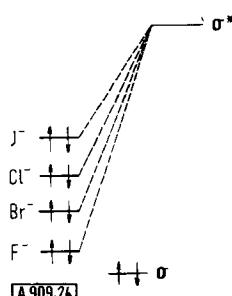


Abb. 24. Orbitalwechselwirkung in Alkylhalogeniden.

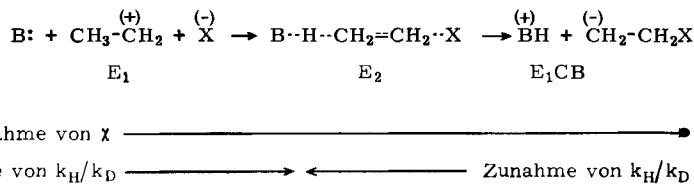
kehrten Reihenfolge der Nucleophilie^[*], d. h. zur *Ladungskontrolle*^[12].

Bei Berücksichtigung der Solvationsenergie im Hamilton-Operator konnte *Klopman* zeigen^[81], daß die Reihenfolge der Nucleophilie sich in gesetzmäßiger Weise mit der relativen Größe von α_j und α_k ändert (Tabelle 6). (Bei einfachen Nucleophilen gibt α_j die effektive Elektronegativität des Nucleophils an, die mit dem Coulomb-Term in Beziehung steht.)

Tabelle 6. Änderung der nucleophilen Reaktivität mit der Orbitalenergie des Elektrophils.

	J ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HS ⁻	CN ⁻	OH ⁻
R _{HX} [Å]	1.60	1.41	1.27	0.92	1.34	1.06	0.96
-2β _x [eV]	3.16	3.60	4.10	4.48	4.0	3.8	4.50
-α _j	8.31	9.22	9.94	12.18	8.59	8.78	10.45
ΔE(α _k = -7 eV)	2.52	1.75	1.54	1.06	2.64	2.30	1.49
ΔE(α _k = -5 eV)	1.07	0.98	0.97	0.82	1.25	1.17	1.01
ΔE(α _k = +1 eV)	0.451	0.479	0.516	0.535	0.551	0.557	0.58

Es sollte angemerkt werden, daß die relative Größe der beiden Terme sich normalerweise mit dem Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den beiden Reaktanden ändert, d. h. mit der Größe der Störung oder der Position des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate^[18]. Dies wird quantitativ^[**] durch den Brønsted-Koeffizienten χ ausgedrückt, der sich deshalb in gesetzmäßiger Weise mit der Reihenfolge der Nucleophilie ändert. Ein eindrückliches Beispiel ist die β-Eliminierung^[16a], bei welcher der Übergangszustand E₁⁻ ($\chi \rightarrow 0$) oder E_{1CB}-ähnlich ($\chi \rightarrow 1$) sein kann:



Das Verhältnis der Reaktivität von Thioalkoxid- zu Äthoxid-Ionen wird mit zunehmendem χ kleiner^[16a], da das Coulomb-Glied im Übergangszustand zunehmend wichtiger wird (Tabelle 7).

[*] Dies ergibt eine theoretische Grundlage für das Konzept der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen [82].

[**] Außer in anomalen Fällen.

Tabelle 7. Änderung der nucleophilen Reaktivität mit der Struktur des Übergangszustandes bei β-Eliminierung.

	k_{RS^-}/k_{RO^-}	β
tert.-C ₄ H ₉ Cl	8.3	0.17
tert.-C ₄ H ₉ S(CH ₃) ₂ ⁺	0.31	0.46
Cyclohexyl-tosylat	7.0	0.27
Cyclohexyl-chlorid	0.73	0.39
DDT	$7.1 \cdot 10^{-5}$	0.88

Weitere Beispiele sind bekannt, und es scheint eine allgemeine Regel zu sein, daß eine Änderung des Übergangszustandes, bei der sowohl Coulomb- als auch Orbital-Term größer werden, einen Wechsel von Orbital- zu Ladungskontrolle bewirkt^[1]. Wir werden dieses Prinzip bei der Behandlung „ambidenter Reagentien“ gebrauchen.

11. α -Effekt

Manche Nucleophile, z.B. HO⁻, ClO⁻, RS⁻, NH₂OH, N₂H₄ sowie einige Oxime und Hydroxamsäuren, sind reaktiver als aufgrund der Brønsted-Beziehung (siehe Abschnitt 3) zu erwarten^[83]. Anscheinend ist dies eine Folge der einsamen Elektronenpaare in Nachbarstellung des nucleophilen Atoms^[84]. Haben diese die richtige Orientierung relativ zum einsamen Elektronenpaar, das zu einem Elektrophil eine kovalente Bindung knüpft, so spalten die Orbitale nach Gl. (6) auf^[85]. Diese Aufspaltung kann direkt im Photoelektronenspektrum^[86] beobachtet werden und ist verantwortlich für die Änderungen des Ionisationspotentials, der Polarisierbarkeit, des Redoxpotentials und für die modifizierten UV-Spektren^[87].

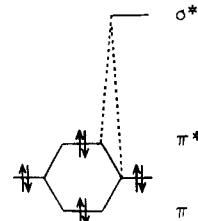


Abb. 25. Orbitalwechselwirkung beim α -Effekt.

Das (besetzte) π^* -Orbital wechselwirkt stärker mit einem „elektrophilen“ Orbital (σ^*) als die ungestörten Elektronen eines einfachen Nucleophils^[88] (Abb. 25) und ruft so erhöhte Reaktivität hervor. Dies wird allerdings vom Coulomb-Term in Gl. (14) modifiziert. Im allgemeinen wird das benachbarte Atom mit einsamen Elektronen-

[*] Dies ist auf den großen Coulomb-Beitrag in polaren Bindungen zurückzuführen.

paaren elektronegativer sein als Kohlenstoff oder Wasserstoff und deshalb einen positiven induktiven Effekt bewirken. Dieser tendiert dazu, die Reaktivität des sogenannten „ α -Nucleophils“ zu reduzieren; besonders die Wechselwirkung mit einem Proton ist so groß, daß die Wirkung der Orbitalaufspaltung überkompenziert wird. Das bedeutet, daß die Änderung der Reaktivität (z. B. HO_2^- und HO^-) der Änderung der pK-Werte entgegengerichtet ist (H_2O_2 ist eine um etwa vier pK-Einheiten stärkere Säure als H_2O). Typische kinetische Daten für HO_2^- und HO^- sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8. Relative Reaktivität von Hydrogenperoxid- und Hydroxid-Ionen in wäßriger Lösung.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$(\text{RO})_2\text{POF}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Br}$
$k_{\text{HO}_2^-}/k_{\text{HO}^-}$	10^5	10^3	$2 \cdot 10^2$

In einigen Fällen ist die Konformation des Nucleophils derart, daß die Elektronenabstoßung minimal wird^[84], und wenn die beiden fraglichen Orbitale orthogonal sind, ist die Aufspaltung gleich Null^[85]. Einige Beispiele sind in Abbildung 26 durch idealisierte Newman-Projektionen dargestellt.

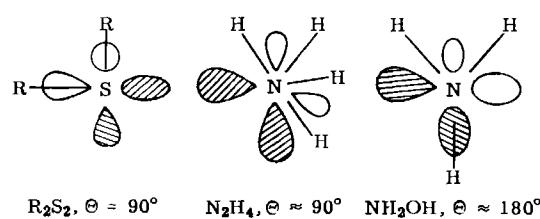
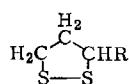


Abb. 26. Konformationen von Nucleophilen mit minimaler Elektronenabstoßung.

Hydrazine und Hydroxylamine zeigen jedoch auch erhöhte Reaktivität^[89] (z. B. bei bestimmten Acylierungen und Phosphorylierungen), was intramolekularer Basekatalyse zugeschrieben worden ist. Denn diese Nucleophile weisen eine „normale“ Reaktivität^[**] (d. h. folgen der Brønsted-Regel) bei der Alkylierung^[90] und allgemeinen Basekatalyse bei bestimmten Reaktionen^[91] auf. Konformativte Faktoren können die Überlappung der einsamen Elektronenpaare auch erhöhen, wie z. B. in Trimethylen-disulfid,

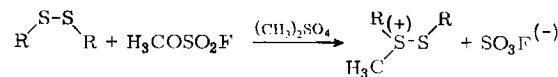


wo der Diederwinkel ca. 24° beträgt, und dessen Schwefelatom um vieles reaktiver ist – etwa bei der Oxidation zum Sulfon – als in Tetramethylendisulfid oder in nichtcyclischen Disulfiden^[92].

Wir haben gezeigt (R. F. Hudson u. F. Filippini, Chem. Commun. 1972, 726), daß für die Alkylierung cyclischer Disulfide $\log k \sim \cos^2 \theta$ gilt, was auch Gl. (8) erfordert.

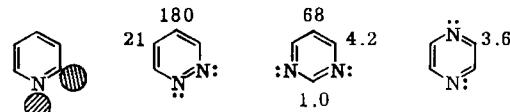
[*] Wie aus ihren normalen Refraktionen und PE-Spektren hervorgeht.

[**] Siehe jedoch J. E. Dixon u. T. C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2052 (1970).



Der Einfluß der Wechselwirkung einsamer Elektronenpaare wird auch an der Acidität der Wasserstoffatome in stickstoffhaltigen Heterocyclen deutlich. So zeigt der basekatalysierte Deuteriumaustausch^[93] bei Pyridin, daß die 4-Stellung bevorzugt wird, obwohl Hückel-Ladungsichten nahelegen, daß der 2-Stellung höhere Acidität zukommt^[94]. Erweiterte Hückel-Rechnungen^[95] deuten

darauf hin, daß das 2-Carbanion durch die Wechselwirkung der beiden einsamen Elektronenpaare destabilisiert ist.



Ähnlich kann die Geschwindigkeit des basekatalysierten Deuteriumaustausches bei Diazenen leicht durch die Abstoßung zwischen den Elektronen am Stickstoff und des sich ausbildenden Carbanions erklärt werden^[96].

Pyridazine und Isothiazole zeigen einen α -Effekt bei ihren Reaktionen mit 2,4-Dinitrophenylacetat, Pyrazin und Pyrimidin hingegen nicht.^[*]

12. Reaktivität an verschiedenen Positionen

Die Störungsmethode eignet sich besonders für Voraussagen über die relativen Reaktivitäten zweier oder mehrerer nucleophiler Zentren in einem gegebenen Nucleophil gegenüber einer Reihe elektrophiler Reagentien, und zwar, weil die Atomkoeffizienten in den verschiedenen Orbitalen alternierender Kohlenwasserstoffe und deren Heteroanalogen sich normalerweise in gesetzmäßiger Weise ändern. Der Einfluß des Heteroatoms kann als Störung eingeführt werden, wie bei der Methode von Coulson und Longuet-Higgins^[97], wodurch die Form der Wellenfunktion modifiziert wird.

Dies kann graphisch am Zusammenhang zwischen Allyl- und Enolat-Ion gezeigt werden (Abb. 27).

Die Ladungen an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 im Allyl-Anion sind je -0.5 e , da die beiden Koeffizienten im höchsten besetzten Orbital gleich sind. Ersatz des Kohlenstoffatoms 3 durch Sauerstoff bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff im Orbital ψ_1 und eine

[*] Vgl. J. A. Zoltewicz u. L. W. Deady, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2765 (1972); F. Filippini u. R. F. Hudson, Chem. Commun. 1972, 522.

Umkehr der Koeffizientengrößen an den Atomen 1 und 3 im Orbital Ψ_2 . Damit wird $q_0 > q_c$, aber $C^f > C^o$ (C^f bedeutet Grenz („frontier“)-Orbitalkoeffizienten)^[1].

Bei großem Coulomb-Term, wie bei den Reaktionen mit Kationen - insbesondere Protonen und Carboniumionen

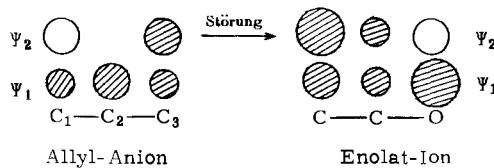
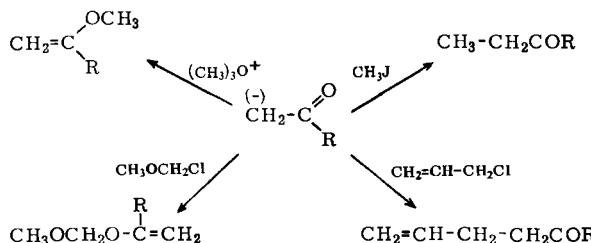


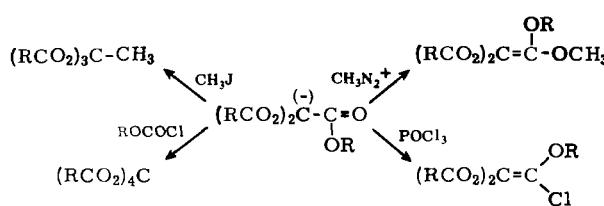
Abb. 27. Störungstheoretische Beziehung zwischen Allyl-Anion und Enolat-Ion.

(vgl. die Schemata 1 und 2) –, wird die Reaktion *ladungskontrolliert* und findet folglich am Sauerstoff statt.

Bei abnehmender Ladung wird die Reaktion *orbital-kontrolliert*, und Alkylierung (wie Acylierung) findet am Kohlenstoff statt, wie die Reaktionen in Schema 1 und 2 zeigen.

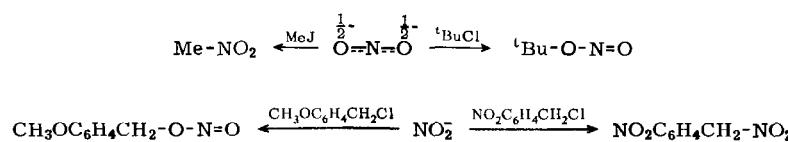


Schema 1.



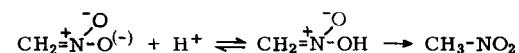
Schema 2.

Dies sind Beispiele für das Konzept der *ambidenten Reaktivität*, das von Kornblum et al. eingeführt wurde^[98], der gezeigt hat, daß (bei homogenen Reaktionen) die Produktzusammensetzung sich in gesetzmäßiger Weise mit der Struktur ändert, z. B.

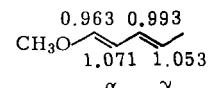


Wiederum führt die Tendenz zur S_N1-Reaktion zu bevorzugter Alkylierung am Sauerstoff. Geschwindigkeitsbestimmende Protonierung ist fast immer ladungs-kontrolliert; dies folgt aus dem großen Coulomb-Term und dem relativ kleinen Orbital-Term, denn das Proton liegt in Lösung stark kovalent gebunden als H₃O⁺ vor. Somit geht in die Störung ein hochliegendes σ*-Orbital der H— $\ddot{\text{O}}$ \langle -Bindung ein. Der pK-Wert kann jedoch auf diese Weise nicht zufriedenstellend bestimmt werden, da das Proton eine vollständige kovalente Bindung mit der Base ausbildet. Die Störung beinhaltet dann im wesentlichen ein unbesetztes 1s-Orbital, was die Unzulänglichkeit der Ladungsdichten bei der Voraussage der pK-Werte bestimmter Aromaten erklärt^[1].

Die Protonierung des Enolat-Ions und des Nitroalkan-Anions findet zuerst am Sauerstoff statt (kinetische Kontrolle) und dann am Kohlenstoff (thermodynamische Kontrolle)^[99].

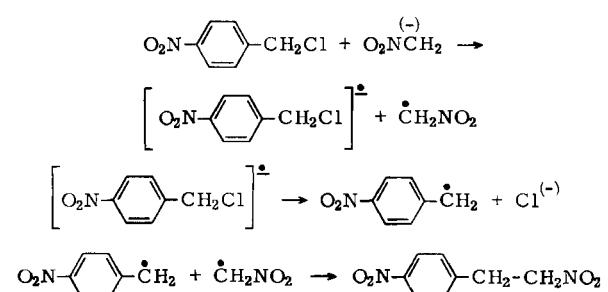


Ebenso zeigen konjugierte Enoläther H-D-Austausch an den Stellen maximaler Ladungsdichte^[100], z. B.



Für eine Reihe solcher Äther gilt $\log k_a/k_i \sim (q_a - q_i)$, und eine Korrelation mit der Lokalisierungsenergie wird nicht gefunden.

Auf der anderen Seite sind wechselwirkende Radikale nahezu entartet und der Orbitalkontrolle unterworfen. Dies erklärt vielleicht die ausschließliche Bildung C-alkylierter Produkte bei der Reaktion von Nitroalkanen mit *p*-Nitrobenzylbromid, die über einen Mechanismus des folgenden Typs abläuft^[102]:

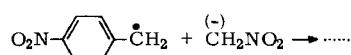


[*] NMR-Messungen bestätigen eine Ladungsanhäufung am O-Atom von Enolat-Ionen [G. J. Heiszwolf u. H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 807, 1345 (1967)]. Über quantitative Untersuchungen am Enolat-Ionen sowie Anionen von Iminen berichteten A. L. Kurts, A. Marcias, I. P. Beletskay u. O. A. Rentov, Tetrahedron 27, 4759, 4769 (1971), und G. J. Heiszwolf u. H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 1153, 1217 (1970).

Der Mechanismus ist im Detail nicht bewiesen, aber Radikale treten dabei sicher auf (wahrscheinlich aufgrund

[*] Dem stehen wohlbekannte Ausnahmen bei der Protonierung heterocyclischer Basen gegenüber [101].

einer Kettenreaktion^[102]), und obige Erklärung gilt auch für andere Mechanismen, z.B.



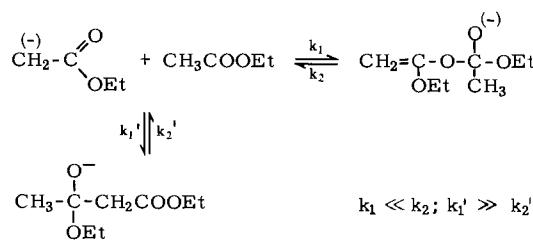
da der Coulomb-Term vernachlässigbar ist und die Orbitale nahezu entartet sind. Diese Grundsätze können auf die Reaktionen anderer konjugierter Nucleophile angewandt werden (Tabelle 9).

Im allgemeinen führt ein kleiner Ladungs-Term zusammen mit einem kleinen Orbital-Term zu Orbitalkontrolle (z.B. Alkylierung), ein großer Ladungs- und ein großer Orbital-

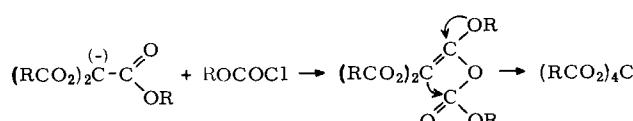
Tabelle 9. Zur ambidenten Reaktivität von Nucleophilen.

	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	CH_3Cl	CH_3COCl	$(\text{RO})_2\text{POCl}$
Orbital-Term	klein	klein	groß	groß
Ladungs-Term	groß	klein	groß	groß
NCS^\ominus	$\text{C}-\text{N}$	$\text{C}-\text{S}$	$\text{C}-\text{N}$	$\text{P}-\text{N}$
$\text{R}^\ddagger\text{CH}-\text{COR}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{P}-\text{O}$
$\text{R}_2\text{P}(\text{O})^\ominus\text{S}^\oplus$	--	$\text{C}-\text{S}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{P}-\text{O}$

Term zu Ladungskontrolle (z. B. Acylierung und Phosphorylierung). Die Produkte variieren aber mit der Natur des Substrats sowie des Mediums, und die Interpretation wird durch Umlagerungen und die Bildung thermodynamisch kontrollierter Produkte erschwert. Interessante Beispiele für die relative Bedeutung der Ladungs- und Orbitalkontrolle werden bei der Reaktion von Enolat-Ionen mit dem Phosphoniumzentrum^[103] und bei der Benzoylierung chelatisierter 1,3-Diketone^[104] gefunden. Die Claisen-Kondensation ergibt normalerweise das C-acylierte Produkt, aber das kann am Einfluß vorgelagerter Gleichgewichte liegen:



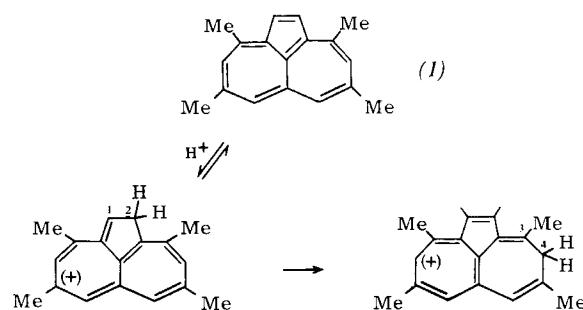
Ähnlich könnte das vierfach acyierte Produkt in Schema 2 durch eine Umlagerung gebildet werden.



13. Aromatische Verbindungen

13.1. Ladungskontrollierte Reaktionen

Da bei alternierenden Kohlenwasserstoffen die Elektronendichte an jedem Kohlenstoffatom Eins ist, verschwindet das Coulomb-Glied in Gl. (14), und daher können ihre



Reaktionen nicht ladungs-kontrolliert sein. Dies gilt jedoch nicht für nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe, und kürzlich hat Haselbach^[105] das erste Beispiel einer Ladungskontrolle bei der Protonierung von (I) gezeigt

Tabelle 10. Parameter zur ladungskontrollierten Protonierung von (I).

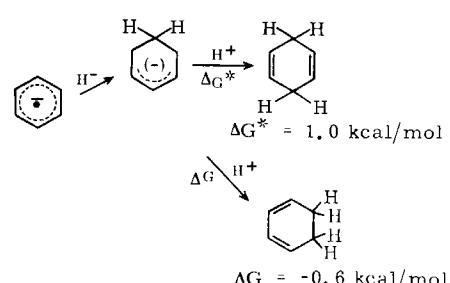
$q_{1,2} = 1.125$	$q_{6,7}^f = 0.330$	$\Delta L_{6,7} = 1.875$
$q_{6,7} = 1.092$	$q_{4,9}^f = 0.276$	$\Delta L_{4,9} = 1.995$
$q_{4,9} = 1.088$	$q_{1,2} = 0.122$	$\Delta L_{1,2} = 2.014$

(Tabelle 10). Das kinetisch kontrollierte Produkt lagert sich anschließend zum thermodynamisch stabilen Produkt um.

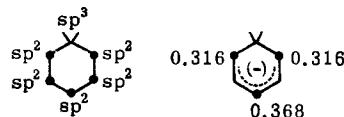
Solch ein Verhalten wurde von Brown^[62] vorhergesagt, der darauf hingewiesen hat, daß bei nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich die „non-crossing“-Regel nicht gilt, wenn die Reihenfolgen von q und ΔL (Lokalisierungsenergie) verschieden sind.

Streitwieser hat ähnliche Ergebnisse an Aceheptylen erhalten^[106].

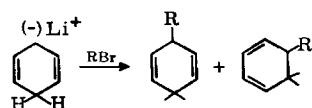
Der Mechanismus der Birch-Reduktion^[107] von Benzol, die über die Bildung des Cyclohexadienyl-Anions verläuft, hat viel Interesse geweckt, da das thermodynamisch weniger stabile 1,4-Dihydrobenzol entsteht.



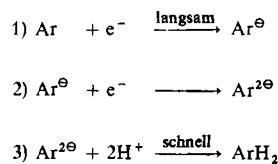
Einfache Hückel-Rechnungen ergeben gleiche Ladungsdichten für die Positionen 2 und 4^[1], aus SCF-Rechnungen resultiert jedoch eine höhere Ladungsdichte für die 4-Stellung^[107].



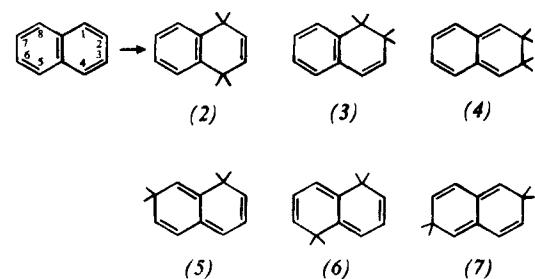
Ähnlich ergibt die Alkylierung von 1,4-Cyclohexadien ein 3:1-Gemisch der 1,4- und 1,2-Isomeren^[109]:



Die Produkte der polarographischen Reduktion polycyclischer Aromaten können auf ähnliche Weise erklärt werden. Schon Wawzonek und Laitinen^[108] haben einen irreversiblen Mechanismus für diese Reduktion bewiesen:



Die Abgabe von Elektronen an das tiefste unbesetzte Orbital des Kohlenwasserstoffs ist geschwindigkeitsbestimmend, und deshalb hängt die Geschwindigkeit der Reduktion direkt von der Energie dieses Orbitals ab. Beim Naphthalin gibt es sechs mögliche Reduktionsprodukte. Verbindung (3) hat offensichtlich die höchste Resonanzenergie, wird aber nicht gebildet. Das Produkt ist daher kinetisch kontrolliert, und da die Anlagerung von Protonen an ein Dianion stattfindet, ist die Reaktion sehr wahrscheinlich ladungs-kontrolliert.



Die Ladungsdichte wird direkt von den Koeffizienten des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) des Dianions bestimmt^[**], d.h.

[*] Ladungs- und Grenzelektronendichte sind in diesem Fall gleich.

[**] Da der neutrale Kohlenwasserstoff alternierend ist und deshalb $q_r = 1.0$ ist.

$$\Psi_6 = 0.4253(\Phi_1 + \Phi_4 - \Phi_5 - \Phi_8) - 0.2628(\Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_6 - \Phi_7)$$

und somit

$$\begin{aligned} q_1 &= q_4 = q_5 = q_8 = 0.181 \\ q_2 &= q_3 = q_6 = q_7 = 0.069 \end{aligned}$$

Es sollten also nur die Verbindungen (2) und (6) gebildet werden. Nun ist die Resonanzenergie von (2) größer als die von (6), so daß Verbindung (2) das normale Produkt der Birch-Reduktion ist. Es sollte bemerkt werden, daß Ladungs- und Grenzkoeffizienten in diesem Fall auf die gleichen Isomeren schließen lassen, da die Ladungsverteilung von den Koeffizienten des Grenzorbitals bestimmt wird.

13.2. Ladungs- und Orbitalkontrolle

Im allgemeinen werden aber die Reaktionen aromatischer Spezies wegen der ausgedehnten Wechselwirkung mit dem π-System ladungs- oder orbital-kontrolliert sein.

Die Wellenfunktionen werden in gesetzmäßiger Weise durch ein Heteroatom (oder ein Kohlenstoffatom mit anderer Hybridisierung, wie in Toluol) nach der Regel alternierender Koeffizienten^[*] modifiziert. Wir wenden uns dem o/p-Verhältnis bei der elektrophilen Substitution zu, das noch nicht eindeutig erklärt worden ist^[**], und können zeigen, daß die Störungsmethode zu einer allgemeinen Erklärung auf elektronischer Basis führt.

Die Ladungsdichten (C_{ri}^2) an den o- und p-Kohlenstoffatomen in Toluol (ebenso in Anilin, Anisol usw.) können

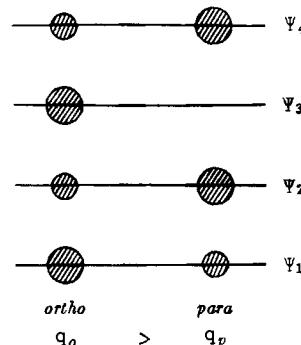


Abb. 28. Ladungsdichten an den o- und p-Kohlenstoffatomen in Toluol.

in einem Diagramm (Abb. 28) dargestellt werden. Wiederum führt die Alternanz zum Schluß, daß

$$q_o > q_p \text{ aber } q_p^f \gg q_o^f$$

[*] Zur Befriedigung mißtrauischer Theoretiker sei anerkannt, daß diese Regel keine theoretische Grundlage hat.

[**] Norman et al. [110] führen hohe o-Anteile auf die Ladungsverteilungen im Wheland-Komplex zurück; Kovacic et al. [111] gebrauchen spezielle o-Gruppen-Anziehung.

Damit sollte bei starker Störung (großer Brønsted-Koeffizient oder große Reaktionsselektivität) ausschließlich *p*-Substitution eintreten (wie bei der Friedel-Crafts-Acylierung), während schwächere Störung vermehrt *o*-Substitution bewirken sollte.

Die zahlreich vorhandenen experimentellen Daten^[112] für Toluol (in homogener Lösung) stimmen mit diesen Voraussagen allgemein überein. Abbildung 29 weist

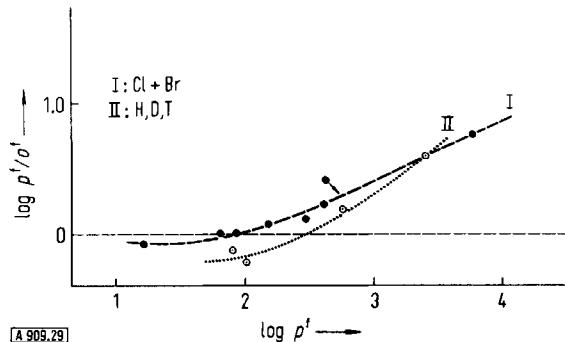


Abb. 29. Zusammenhang zwischen dem *ortho-para*-Isomerenverhältnis und der Selektivität ($\log p'$) bei der elektrophilen Substitution des Toluols.

zwei verschiedene Kurven für 1. die Deuterierung und Tritierung von Toluol unter verschiedenen Bedingungen und 2. für die Reaktion mit Cl_2 und Br_2 in verschiedenen Medien auf. Es sollte darauf hingewiesen werden, daß die Störung (Gl. (14)) das Resonanzintegral β für die Anfangsbindung enthält. Dies ist der Grund für die beiden separierten Kurven in Abbildung 29. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die β -Werte der C—Br- und C—Cl-Bindungen ähnlich sind^[*].

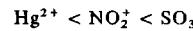
Für die Acylierung, Alkylierung und Nitrierung wird ein ähnliches Verhalten gefunden, z.B. ist α'/α^f ca. 1, wenn p^f ca. 70 ist. Der Einfluß der sterischen Hinderung verringert jedoch merklich die Reaktion an der *o*-Position (wie man beispielsweise bei der Friedel-Crafts-Reaktion von Alkylhalogeniden beobachten kann). Olah^[29] hat kürzlich die gesetzmäßige Abnahme von p^f/α^f mit p^f bei der Reaktion substituierter Benzylhalogenide mit Toluol diskutiert.

Es sei hervorgehoben, daß das skizzierte Vorgehen eine grobe Vereinfachung ist, und daß insbesondere alle Orbitale ψ_1 bis ψ_4 berücksichtigt werden sollten. Dies gibt beim Pyridinoxid interessante Ergebnisse, bei dem Berechnungen der gesamten Störungsenergie (Gl. (14)) mit schrittweise sich ändernden Werten für $(\alpha_j - \alpha_k)$ einen Wechsel in der Reaktivität von C-2 über C-4 nach C-3 signalisieren.

Es ist interessant, daß elektrophile Substitution in diesen drei Positionen mit verschiedenen Elektrophilen^[113] beobachtet wurde, bei denen sich die Energie des Acceptor-

[*] β ändert sich auch mit der Selektivität, aber in gesetzmäßiger Weise.

orbitals wahrscheinlich in folgender Reihenfolge^[**] erhöht



Nun wird die nucleophile Addition an π -Systeme betrachtet. Beispielsweise kann die Michael-Addition an α, β -ungesättigte Ketone dem großen Koeffizienten am endständigen Kohlenstoffatom im tiefsten unbesetzten Orbital (LUMO) zugeschrieben werden ($C_3^2 = 0.435$, $C_1^2 = 0.303$, wenn $k=1$ und $h=1$ angenommen wird^[**]). Die Ladungsdichten verhalten sich aber entgegengesetzt ($q_3^+ = 0.286$, $q_1^+ = 0.392$), und deshalb finden Reaktionen, bei denen starke Coulomb-Wechselwirkungen auftreten, z. B. Reduktion mit AlH_4^- oder BH_4^- , an der Carbonylgruppe statt.

Ähnlich wird bei der Reduktion von Pyridin und Pyridiniumsalzen^[114] das tiefste unbesetzte Orbital im Anfangsstadium der Bindungsbildung benutzt.

Abbildung 30 zeigt, daß die Koeffizienten an C-2 und C-4 alternieren, so daß im tiefsten unbesetzten Orbital (LUMO)

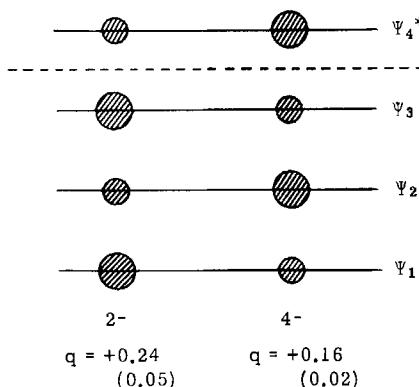


Abb. 30. Ladungsdichten in 2- und 4-Stellung von Pyridin.

$C_4^0 > C_2^0$, aber $q_2^+ > q_4^+$ ist. Dies bedeutet, daß Reagentien, die starke Wechselwirkung ausüben, in Position 4 reagieren, während solche mit großer Coulomb-Wechselwirkung dazu tendieren, in Position 2 zu reagieren. Die nach

Tabelle 11. π -Elektronendichten für Pyridin.

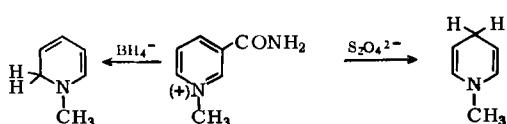
	HMO	SCF [113]	VESCF [114]
q_1	1.180	1.100	1.107
q_2	0.943	0.950	0.952
q_3	0.992	1.010	1.004
q_4	0.950	0.980	0.981

HMO- und SCF-Verfahren berechneten Ladungsdichten an den verschiedenen Atomen zeigen die gleiche Reihenfolge (Tabelle 11)^[115].

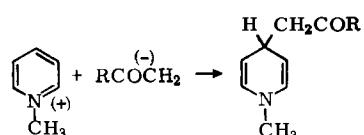
[*] Hg^{2+} ist ein Nebengruppenmetall; deshalb sind die Coulomb-Kräfte klein. NO_2^+ hat ein relativ tiefliegendes π^* -Orbital. SO_3^- hat hochliegende 3d-Orbitale.

[**] Normalerweise ist $\beta_{C-X} = k \beta_{C=C}$; $\alpha_X = \alpha_C + h\beta$.

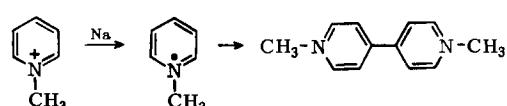
Experimentell hat man gefunden^[116], daß $S_2O_4^{2-}$, das einen starken Komplex bildet, Position 4 reduziert, während BH_4^- , das kovalent nicht wechselwirken kann, Position 2 reduziert.



Ähnlich addieren sich Enolat-Ionen, die auch starke Komplexe bilden und deshalb stark mit dem HOMO wechselwirken, an die Position 4^[117].



Die gleichen Überlegungen erklären die fast ausschließliche Bildung von 4,4'-Bipyridyl-Derivaten bei der Reduktion über freie Radikale^[118] (oder Radikal-anionen).



Hier besteht kein Zweifel, daß die maximale Störung zur Kupplung in den 4,4'-Positionen führt. Analog bildet Chinolin das 4,4'-Isomere, und Isochinolin sollte das 2,2'-Isomere bilden. In beiden Fällen lassen aber auch die Ladungsdichten die gleiche Voraussage zu.

Eingegangen am 8. Dezember 1971 [A 909]
Übersetzt von Dr. W.-D. Stohrer, Frankfurt/Main

- [1] S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York 1941.
- [2] Chem. Soc. Spec. Publ. n 16 (1962): *The Transition State*, S. 1.
- [3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [4] L. Salem, Chem. Brit. 5, 449 (1969).
- [5] M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3341 (1952).
- [6] M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969.
- [7] H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys. 18, 275 (1950).
- [8] M. J. S. Dewar, Advan. Chem. Phys. 8, 65 (1965).
- [9] K. Fukui, H. Kato u. T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 1475 (1962).
- [10] R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. 56, 295 (1952).
- [11] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4493 (1950).
- [12] G. Klopman u. R. F. Hudson, Theor. Chim. Acta 8, 165 (1967).
- [13] K. Fukui, H. Hao u. H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 348 (1969).
- [14] C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Bell, London 1963, S. 429; E. D. Hughes u. C. K. Ingold, Trans. Faraday Soc. 37, 657 (1941).
- [15] K. Fukui u. H. Fujimoto, Tetrahedron Lett. 1965, 4303; H. Fujimoto, S. Yamabe u. K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 971 (1971).
- [16] a) W. Hanhart u. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1927, 997; s. a. [14], S. 429; b) D. J. McLennan, J. Chem. Soc. B 1966, 705, 709.

- [17] K. Fukui u. H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 3399 (1969).
- [18] R. F. Hudson, Chimia 16, 173 (1962).
- [19] R. A. Ogg u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 604 (1935); M. G. Evans u. M. Polanyi, ibid. 34, 11 (1938).
- [20] M. G. Evans u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 875 (1935); 32, 1333 (1936); M. G. Evans, ibid. 34, 49 (1938).
- [21] R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (London) A 154, 414 (1936).
- [22] R. P. Bell: *The Proton in Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1959.
- [23] C. G. Swain u. A. S. Rosenberg, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2154 (1961); C. G. Swain, D. A. Kuhn u. R. L. Schowen, ibid. 87, 1553 (1965).
- [24] R. F. Hudson u. G. Klopman, J. Chem. Soc. 1964, 5.
- [25] J. F. Bennett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962).
- [26] W. J. Boyle, F. G. Bordwell, J. A. Hautala u. K. C. Yee, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4002 (1969).
- [27] A. Streitwieser, jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York 1961, S. 319.
- [28] H. C. Brown u. K. L. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6292 (1953).
- [29] G. A. Olah, Accounts Chem. Res. 4, 247 (1971).
- [30] R. D. Brown, Quart. Rev. Chem. Soc. 6, 63 (1952).
- [31] K. Fukui, T. Yonezawa u. C. Nagata, J. Chem. Phys. 26, 831 (1957).
- [32] K. Fukui, H. Kato u. T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 1198 (1960); 35, 1475 (1962).
- [33] R. G. Pearson u. J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3143 (1963); E. S. Huyser, ibid. 82, 394 (1960).
- [34] A. G. Harrison u. F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1052 (1960).
- [35] J. W. Linnett: *The Electronic Structure of Molecules*. Methuen, London 1964, S. 105.
- [36] R. G. Pearson, Accounts Chem. Res. 4, 152 (1971).
- [37] K. U. Ingold, J. Pure Appl. Chem. 15, 49 (1967).
- [38] A. G. Davies, persönliche Mitteilung.
- [39] J. E. Baldwin, W. F. Erickson, R. E. Hackler u. R. M. Scott, Chem. Commun. 1970, 576; J. E. Baldwin u. R. E. Hackler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3646 (1969).
- [40] U. Schöllkopf u. K. Fellenberger, Liebigs Ann. Chem. 698, 80 (1966); P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler u. J. B. Bisbe, J. Amer. Soc. 88, 78 (1966).
- [41] M. J. S. Dewar in P. DeMayo: *Molecular Rearrangement*, Vol. 1. Interscience, New York 1964, S. 295.
- [42] H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold u. H. C. Volger, J. Chem. Soc. 1961, 1142; O. A. Reutov, Russian Chem. Rev. 36, 163 (1967).
- [43] R. E. Rundle, Surv. Progr. Chem. 1, 81 (1963).
- [44] F. H. Field u. M. S. B. Munson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3289 (1965).
- [45] G. A. Olah, G. Klopman u. K. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3261 (1969).
- [46] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1251 (1971); G. A. Olah, u. J. A. Olah ibid. 93, 1256 (1971); G. A. Olah u. H. C. Lin, ibid. 93, 1259 (1971); G. A. Olah u. J. Lukas, ibid. 89, 2227, 4743 (1967); H. Hogeveen u. A. F. Bickel, Chem. Commun. 1967, 635.
- [47] G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Lukas u. C. A. Cupas, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2692 (1967); G. A. Olah, D. P. Kelly u. R. G. Johanson, ibid. 92, 4137 (1970).
- [48] G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras u. C. Y. Lin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4627 (1970); G. Klopman, ibid. 91, 89 (1969).
- [49] P. D. Bartlett: *Non-Classical Ions*. Benjamin, New York 1965.
- [50] M. J. S. Dewar u. H. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. 84, 395 (1962).
- [51] R. D. Bach u. Henneike, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5589 (1970).
- [52] M. J. S. Dewar u. A. P. Marchand, Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 337 (1965).
- [53] J. N. Murrell, M. Randic u. D. R. Williams, Proc. Roy. Soc. (London) A 284, 566 (1965).
- [54] O. Hassel u. K. O. Strømme, Acta. Chem. Scand. 12, 1146 (1958); 13, 1781 (1959).
- [55] R. E. Rundle u. J. D. Corbett, J. Amer. Chem. Soc. 79, 757 (1957); R. E. Rundle u. J. H. Gorring, ibid. 72, 5337 (1950).
- [56] K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa u. C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 1076 (1961); S. Aono, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 22, 313 (1959).
- [57] W. C. Herndon u. J. Feuer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5915 (1968).
- [58] C. K. Prout u. J. D. Wright, Angew. Chem. 80, 688 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 659 (1968).
- [59] G. A. Olah u. S. J. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6541 (1958).
- [60] L. Melander, Chem. Soc. Spec. Publ. n 16, 77 (1962).

- [61] K. Fukui, T. Yonezawa u. C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jap. 27, 423 (1954); J. Chem. Phys. 27, 1247 (1957).
- [62] R. D. Brown, J. Chem. Soc. 1959, 2232.
- [63] G. W. Wheland, J. Amer. Soc. 64, 900 (1942).
- [64] M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3357 (1952); Rec. Chem. Progr. 19, 1 (1958).
- [65] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
- [66] C. H. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).
- [67] K. Fukui u. H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 2116 (1966).
- [68] C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London) A 192, 16 (1947).
- [69] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2046 (1965).
- [70] R. G. Pearson, Chem. Eng. News 48, 66 (1970).
- [70a] M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).
- [71] R. B. Woodward u. T. J. Katz, Tetrahedron 5, 70 (1959).
- [72] W. C. Herndon u. J. Feuer, J. Org. Chem. 33, 417 (1968); C. A. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 84, 117 (1962); J. C. Little, ibid. 87, 4020 (1965); J. J. Eisch u. G. R. Husk, J. Org. Chem. 31, 589 (1961).
- [73] J. Feuer, W. C. Herndon u. L. H. Hall, Tetrahedron 24, 2575 (1968).
- [74] K. Fukui in O. Sinanoğlu: Molecular Quantum Theory, Vol. 1. Academic Press, New York 1964, S. 49.
- [75] L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 90, 543, 555 (1968).
- [76] a) A. Devaquet u. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3793 (1969); b) O. Eisenstein, J. H. Lefour u. Nguyen Trong Anh, Chem. Commun. 1971, 969.
- [77] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4388 (1965).
- [78] W. C. Herndon u. L. H. Hall, Tetrahedron Lett. 1967, 3095.
- [79] R. F. Hudson u. M. Green, J. Chem. Soc. 1962, 1055.
- [80] C. G. Swain u. C. B. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 75, 141 (1953); J. O. Edwards, ibid. 76, 1540 (1954); 78, 1819 (1956).
- [81] G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 223 (1968).
- [82] R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- [83] J. O. Edwards u. R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 84, 16 (1962).
- [84] S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel u. I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc. B 1971, 136.
- [85] R. F. Hudson u. J. D. Aubort, Chem. Commun. 1970, 937.
- [86] E. Heilbronner u. E. Haselbach, Helv. Chim. Acta 53, 684 (1970).
- [87] S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc. 15, 296 (1961).
- [88] G. Klopman, K. Tsuda, J. B. Louis u. R. E. Davis, Tetrahedron 26, 4549 (1970).
- [89] A. L. Green, G. L. Sainsbury, B. Saville u. M. Stansfield, J. Chem. Soc. 1958, 1586.
- [90] M. J. Gregory u. T. C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4400 (1967).
- [91] J. D. Aubort u. R. F. Hudson, Chem. Commun. 1969, 1342.
- [92] J. A. Bartrop, P. M. Hayes u. M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4348 (1954).
- [93] R. A. Abramovitch, G. M. Singer u. A. R. Vinutha, Chem. Commun. 1967, 55.
- [94] H. L. Jones u. D. L. Beveridge, Tetrahedron Lett. 1964, 1577.
- [95] W. Adam, A. Grimson u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2590 (1969).
- [96] J. A. Zoltewicz, G. Grahe u. C. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5501 (1969); s. auch Th. Kauffmann u. R. Wirthwein, Angew. Chem. 83, 21 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 20 (1971).
- [97] C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London) A 191, 39 (1947).
- [98] N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood u. D. J. Iflland, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6269 (1955).
- [99] R. W. Alder, R. Baker u. J. M. Brown: Mechanism in Organic Chemistry. Wiley, New York 1971, S. 14.
- [100] N. A. J. Rogers u. A. Sattar, Tetrahedron Lett. 1965, 1471.
- [101] C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Soc. 1949, 979.
- [102] R. C. Kerber, G. W. Urry u. N. Kornblum, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3904 (1964); ibid. 87, 4520 (1965); N. Kornblum, R. E. Michel u. R. C. Kerber, ibid. 88, 5660, 5662 (1966); G. A. Russel u. W. C. Danen, ibid. 88, 5663 (1966).
- [103] P. A. Chopard, R. F. Hudson u. G. Klopman, J. Chem. Soc. 1965, 1379.
- [104] H. D. Murdoch u. D. C. Nonhabel, J. Chem. Soc. 1962, 2153.
- [105] E. Haselbach, Tetrahedron Lett. 1970, 1543.
- [106] A. Streitwieser, jr.: Molecular Orbital Chemistry for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, S. 349.
- [107] M. J. S. Dewar, Adv. Chem. Phys. 65, 105 (1965); A. J. Birch, Quart. Rev. Chem. Soc. 4, 69 (1950).
- [108] S. Wawzonek u. H. A. Laitinen, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2365 (1942); A. Pullman, B. Pullman u. G. Berthier, Bull. Soc. Chim. Fr. 17, 591 (1950).
- [109] G. Brieger u. D. W. Anderson, Chem. Commun. 1970, 1325.
- [110] R. O. C. Norman u. G. K. Radda, J. Chem. Soc. 1961, 3610.
- [111] P. Kovacic u. J. J. Hiller, J. Org. Chem. 30, 1581 (1965).
- [112] G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Processes. Interscience, New York (1963), I, 912.
- [113] A. R. Katritzky u. C. D. Johnson, Chem. Soc. Anniversary Meeting, Exeter 1965; zit. in [81].
- [114] Y. Paiss u. G. Stein, J. Chem. Soc. 1958, 2908; M. B. Matthews u. E. E. Conn, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5428 (1953); E. M. Kosower, Progr. Phys. Org. Chem. 3, 106 (1965).
- [115] R. McWeeny u. T. E. Peacock, Proc. Phys. Soc. A 70, 71 (1957).
- [116] R. D. Brown u. M. L. Heffernan, Austral. J. Chem. 12, 519, 530, 545, 554 (1959).
- [117] W. von E. Doering u. W. E. McEwen, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2104 (1951).
- [118] P. Dransfield, Belg. Pat. 1030154.