

Zur π -Elektronenstruktur organischer Diazoverbindungen

Von

P. Schuster und **O. E. Polansky**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Oktober 1964)

Es wird die π -Elektronenstruktur von Diazoverbindungen diskutiert und nach Wahl geeigneter Parameter für die Heteroatome mittels der Hückelmethode (HMO) für 19 Beispiele berechnet. Die dabei erhaltenen Resultate sind in den Moleküldiagrammen dieser Verbindungen (Abb. 3 bis Abb. 21) niedergelegt. Das chemische Verhalten der untersuchten Verbindungen läßt sich weitgehend an Hand der Moleküldiagramme verstehen.

The π electron structures of diazo compounds are discussed and 19 examples calculated by means of the Hückel MO method (HMO) after selection of suitable parameters for the heteroatoms. The results obtained are presented as molecular diagrams (Figs. 3 to 21). The chemical behaviour of the compounds investigated can be understood to a great extent with the aid of these molecular diagrams.

Die verschiedenartigen Reaktionen organischer Diazoverbindungen sowie die unterschiedliche Stabilität der mit ihnen nahe verwandten Diazoniumkationen regten dazu an, ihre π -Elektronenstruktur näher zu untersuchen.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen von *Boersch*¹ stellen die lineare Struktur der CNN-Gruppierung in Diazomethan sicher. Dieser Befund legt nahe, für das C-Atom sp^2 -, für die beiden Stickstoffatome sp -Hybridisierung anzusetzen. Wie weit dadurch die Bindungsverhältnisse im σ -Gerüst idealisiert werden, ist für die π -Elektronenstruktur nicht entscheidend; für diese ist in erster Linie der Umstand von Bedeutung, daß die Hybridorbitale (HO), welche zu den σ -Bindungsorbitalen und dem Einsamen-Elektronenpaarorbital des endständigen N-Atoms kombiniert

¹ *H. Boersch*, Mh. Chem. **65**, 335 (1935).

werden, aus dem 2s- und dem 2p_z-Atomorbital (AO) an dem betreffenden Zentrum aufgebaut werden (Abb. 1). Somit stehen zur Ausbildung der π -Elektronensysteme ein 2p_x-AO am C-Atom und je ein 2p_x- und ein 2p_y-AO an den beiden Stickstoffatomen zur Verfügung. Wie ebenfalls der Abb. 1 entnommen werden kann, lassen sich die 2p_y-AO zu zwei zweizentrierten π_y -Molekülorbitalen (MO) kombinieren, welche nur die

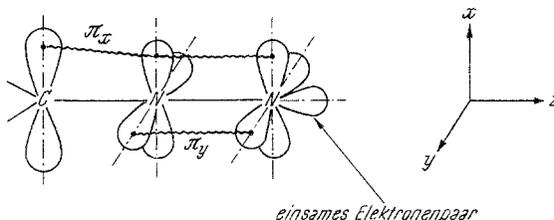


Abb. 1. Hybridisierungsverhältnisse am Diazomethan

beiden Stickstoffatome umfassen und daher für alle Diazoverbindungen näherungsweise gleich sind. Zu diesem π -Elektronensystem steuern beide Stickstoffe je ein Elektron bei, so daß das bindende MO mit zwei Elektronen besetzt wird, das gegenbindende MO hingegen freibleibt. In Abb. 2 ist das Zweizentren- π_y -Elektronensystem dargestellt, das in den Moleküldiagrammen aller weiteren Diazoverbindungen weggelassen wurde.

Aus den 2p_x-AO lassen sich im Diazomethan dreizentrierte π_x -MO aufbauen. Zu diesen steuern das äußere N-Atom und das C-Atom je ein Elektron, das mittlere Stickstoffatom hingegen zwei Elektronen bei. Diese vier Elektronen besetzen die beiden bindenden Molekülorbitale, während das gegenbindende π_x^* -MO freibleibt. Substituiert man die H-Atome des Diazomethans mit konjugationsfähigen Gruppen, wie z. B. Phenyl- oder Carbäthoxygruppen, so konjugiert das π_x -Elektronensystem der Diazomethylgruppierung mit den π_x -Systemen der eingeführten Gruppe in einer der Natur der Gruppe und ihrer relativen räumlichen Lage entsprechenden Weise. Dadurch resultiert für jede Diazoverbindung ein individuelles π_x -Elektronensystem.

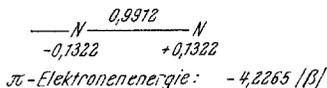


Abb. 2. Zweizentren- π_y -Elektronensystem der Diazoverbindungen

Wahl der Parameter für Heteroatome und Methylgruppen

Das Coulombintegral des Heteroatoms X wird durch

$$\alpha_X = \alpha + \omega_X \cdot \beta \tag{1}$$

und das Resonanzintegral der X—Y-Bindung durch

$$\beta_{XY} = \rho_{XY} \cdot \beta \tag{2}$$

beschrieben, worin α das Coulombintegral eines $2p_{\pi}$ -AO an einem C-Atom des Benzols und β das Resonanzintegral zwischen den $2p_{\pi}$ -AO an unmittelbar benachbarten C-Atomen im Benzol bedeuten. Diese beiden Größen α und β dienen als Bezugspunkt (α) und Einheit ($|\beta|$) in der von uns benutzten Energieskala.

*Boersch*¹ hat auf Grund des Elektronenbeugungsspektrums den CN- und den NN-Abstand im Diazomethan zu $1,34 \pm 0,05$ bzw. $1,13 \pm 0,04$ Å bestimmt. Für diese Bindungslängen ergeben sich bei Benutzung von *Slater*- $2p_{\pi}$ -AO mit dem Orbitalexponenten 1,625 für Kohlenstoff bzw. 1,950 für Stickstoff die Einelektronenresonanzintegrale in atomaren Energie-Einheiten (aeu) zu $\beta_{CN} = -0,7726$ aeu bzw. $\beta_{NN} = -1,1470$ aeu²; mißt man diese Energien in Einheiten von β , für welche *Derflinger*² $\beta_{CC}(1,40 \text{ Å}) = -0,7335$ aeu erhielt, so folgen gemäß Gl. (2) die in Tab. 1 angegebenen Werte für ρ_{CN} und ρ_{NN} .

Tabelle 1. Bindungslängen und ρ_{XY} in Diazomethan

Bindung	r_{xy} [Å]	ρ_{xy}
C—N	$1,34 \pm 0,05$	1,05
N—N	$1,13 \pm 0,04$	1,56

Das Coulombintegral des mittleren Stickstoffs der Diazomethylgruppierung muß tiefer als das des endständigen N-Atoms angesetzt werden, da dieses Atom zum π_x -Elektronensystem mit zwei Elektronen beiträgt und somit eine formale positive Ladung erhält. Für das endständige Stickstoffatom entnehmen wir der Literatur³ den Wert $\omega_{N_2} = 0,4$; für das mittlere N-Atom schätzten wir $\omega_{N_1} = 0,8$.

Um die Güte der so gewählten Parameter zu überprüfen, berechneten wir die Bindungsordnung für die CN-Bindung und NN-Bindung in Abhängigkeit von den Parametern ρ_{CN} , ρ_{NN} , ω_{N_1} und ω_{N_2} und verglichen die so erhaltenen Werte mit den aus den Bindungslängen der Elektronenbeugungsaufnahme des Diazomethans erhaltenen Daten für die Bindungsordnungen. Wie in Tab. 2 zu sehen ist, geben die oben angeführten Parameter die Bindungsordnungen beim Vergleich mit den experimentellen Werten am besten wieder.

Der Abschätzung der Bindungsordnung aus der experimentell bestimmten Bindungslänge legten wir die Beziehung (3) zu Grunde.

$$r_{ij} = a + b \cdot p_{ij} + c \cdot p_{ij}^2 \quad (3)$$

² G. *Derflinger*, Dissertation, Universität Wien (1964).

³ B. *Pullman* und A. *Pullman*, Results of Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. 1, p. VI; Paris 1960.

Tabelle 2. Berechnete und aus den Elektronenbeugungsaufnahmen abgeschätzte Bindungsordnungen in Diazomethan

		1	2		3			
		C	N		N	experimentell		
		berechnet						
Parameter	ω_2	0,8	0,5	0,4	0,8	Abstände	$r_{12} = 1,34$	
	ω_3	0,4	0,3	0,4	0,4		$r_{23} = 1,13$	
	ρ_{12}	1,0	1,0	1,0	1,0			
	ρ_{23}	1,0	1,5	1,5	1,5			
π -Bindungsordnungen	p_{12}	0,7940	0,6239	0,6457	0,6491	0,66		
	p_{23}^*	1,5421	1,7488	1,7621	1,7353	1,75		

* p_{23} ist die Summe der Bindungsordnungen aus dem π_x und dem π_y -Elektronensystem.

Die Werte für a , b und c erhielten wir unter Verwendung mittlerer Bindungslängen für die NN-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung. Da für die CN-Bindung nur zwei Werte zur Verfügung standen, mußte das Verhältnis der Koeffizienten b/c abgeschätzt werden. Wir verwendeten hierfür einen Mittelwert zwischen den CC- und den NN-Bindungen, wie aus Tab. 3 entnommen werden kann.

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungsordnungen*

Bdg.	C—C			C—N		N—N		
	0	1	2	0	2	0	1	2
p_{ij}	0	1	2	0	2	0	1	2
r_{ij}	1,54	1,33	1,20	1,47 ₂	1,15 ₅	1,46	1,25	1,10
a		1,54		1,47 ₂			1,46	
b		— 0,25		—			— 0,24	
c		0,04		—			0,03	
b/c		— 6,2 ₅		—			— 8,0	

* Die Bindungslängen entnahmen wir von *L. E. Sutton, Tables Internatom. Dist. and Configur. in Molec. and Ions, Chemical Society (London 1958), S 7, 12, 14, 17.*

Für einen Wert von $(b/c)_{CN} = -7,12_5$ erhält man für $b_{CN} = -0,22_0$ und für $c_{CN} = 0,03_1$. Mit der so erhaltenen Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung erhält man für die von *Boersch*¹ gemessenen Daten die in Tab. 2 angegebenen Werte von $p_{CN} = 0,66$ und $p_{NN} = 1,75$.

Bei der Berechnung der π -Elektronenstruktur von Diazoäthan und Dimethyldiazomethan stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten offen, den Effekt der Alkylgruppen auf das π_x -System zu berücksichtigen: einerseits können Methylgruppen hyperkonjugativ, andererseits rein induktiv von der Rechnung erfaßt werden. Im allgemeinen ergeben beide Methoden praktisch dieselben Resultate. Im Fall der Diazoverbindungen ergab sich

aber, daß bei hyperkonjugativer Erfassung der Methylgruppen (wir verwendeten die von *Coulson* und *Crawford*⁴ angegebenen Parameter) eine Stabilisierung der Diazoverbindung durch den Effekt der Alkylgruppe

Tabelle 4. Induktive und hyperkonjugative Berücksichtigung von Methylgruppen in Diazoalkanen
(in Einheiten von $|\beta|$)

	E_D (induktiv)*	E_D (hyperkonjugativ)*
Diazomethan	0,7674	0,7674
Diazoäthan	0,6981	0,9121
Dimethyldiazomethan	0,6588	1,0540

* Bezüglich der Definition von E_D siehe Gl. 4.

Tabelle 5. Parameter für Heteroatome und Methylgruppen
Coulomb-Integrale

Heteroatom	Funktionelle Gruppe	Coulomb-Integral	Lit.
$\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}$	Ester-, Hydroxy-O	$\alpha + 2,00 \beta$	3
$\text{= O} \rangle$	Carbonyl-O	$\alpha + 1,20 \beta$	3
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—}$	Dimethylamino-N**	$\alpha + 0,60 \beta$	5
$\text{=}\overline{\text{N}}\text{—}$	Pyridin-N, endständ. Diazo-N	$\alpha + 0,40 \beta$	3
$\text{—}\overline{\text{N}}\equiv$ (+)	mittl. Diazo-N	$\alpha + 0,80 \beta$	*
$\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}\ominus$	Nitro-O	$\alpha + 1,50 \beta$	6
$\text{—}\overline{\text{N}}\text{—}$ (-)	Nitro-N	$\alpha + 1,80 \beta$	6
>C—NO_2	α -C-Atom an Nitrogr.	$\alpha + 0,25 \beta$	6
>C—CH_3	Methyl-C**	$\alpha - 0,15 \beta$	7
$\text{=C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Dimethyl-C**	$\alpha - 0,25 \beta$	5, 7
$\equiv\text{H}_3$	Methylwasserstoffe	$\alpha - 0,50 \beta$	4
$\text{—C}\equiv\text{H}_3$	Methyl-C	$\alpha - 0,10 \beta$	4

* Eigene Abschätzung (siehe Text).

** Bei induktiver Berücksichtigung der Methylgruppe

⁴ C. A. Coulson und V. A. Crawford, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 2052.

⁵ O. E. Polansky und P. Schuster, Mh. Chem. **95**, 281 (1964).

⁶ O. E. Polansky und P. Schuster, unveröffentlicht.

⁷ O. E. Polansky, Mh. Chem. **94**, 1247 (1963).

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Resonanz-Integrale		
Bindung	Resonanzintegrale	Lit.
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \bar{\text{O}} -$	0,9 β	3
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \bar{\text{O}}$	2,0 β	3
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{N}^{**} \diagleft$	0,8 β	6
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \bar{\text{N}} \diagleft$	0,9 β	3
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \bar{\text{N}} -$	1,0 β	3
$\begin{array}{c} (+) \\ -\text{N} \equiv \text{N} \end{array}$	1,5 β	*
$\begin{array}{c} (+) \quad (-) \\ -\text{N} - \bar{\text{O}} \\ \end{array}$	1,7 β	6
$\text{H}_3 \equiv \text{C} -$	2,5 β	4
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{C} \equiv \text{H}_3$	0,7 β	4

* Eigene Abschätzung (siehe Text).

** N-Atom der NO_2 -Gruppe.

eintreten sollte, was in Widerspruch mit den experimentellen Befunden steht. Bei induktiver Berücksichtigung der Methylgruppen ergab sich ein dem absoluten Werte nach wesentlich geringerer, entgegengesetzt gerichteter Effekt, der mit den experimentellen Befunden im Einklang steht. Die berechneten Werte für die Delokalisierungsenergien sind für beide Methoden in Tab. 4 zusammengefaßt. In analoger Weise wurde auch bei der Berechnung der π -Elektronenverteilung im Methyl Diazoniumion vorgegangen.

Eine Übersicht über die von uns verwendeten Parameter gibt Tab. 5.

Moleküldiagramme einiger Diazoverbindungen

In Abb. 3 bis Abb. 21 sind die Moleküldiagramme der einzelnen von uns berechneten Diazoverbindungen wiedergegeben. Die C-Atome sind durchwegs als Punkte dargestellt.

Diskussion der Rechenergebnisse

Bei der Berechnung der Delokalisierungsenergien E_D ergaben sich Schwierigkeiten bezüglich der kanonischen Strukturen, auf welche E_D bezogen werden soll, da sich der endständige Stickstoff im sp -Zustand

befindet und daher nur ein einziges einsames Elektronenpaar besitzt. Bei strenger Anwendung der Resonanzbedingungen sollte man daher nur auf die in Abb. 22 angeführte Struktur beziehen, in welcher ein

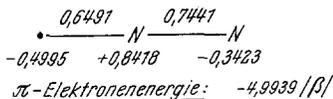


Abb. 3. Diazomethan

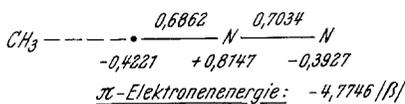


Abb. 4. Diazoäthan

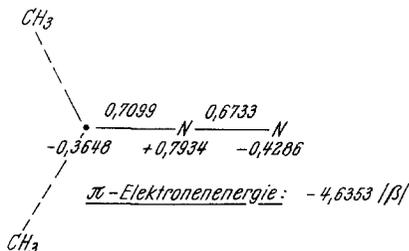


Abb. 5. Dimethyldiazomethan

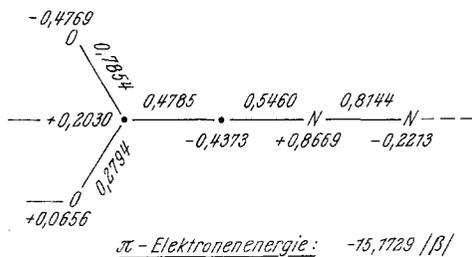


Abb. 6. Diazoessigester

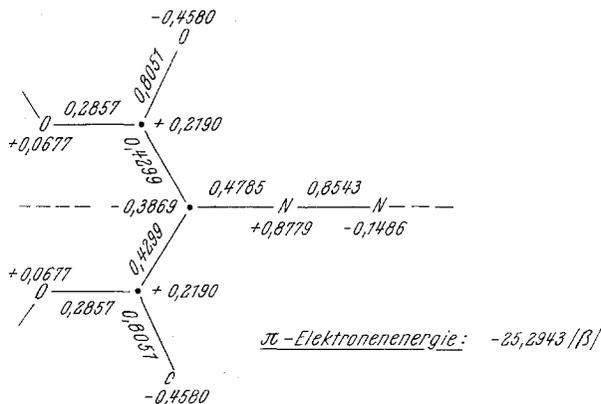


Abb. 7. Diazomalonester

π_x -Elektronenpaar am C-Atom und je ein π_x - und ein π_y -Elektronenpaar in der NN-Bindung lokalisiert sind.

Außer diesen Delokalierungsenergien E_D sind noch die Delokalierungsenergien E_D' in Tab. 6 angeführt, bei deren Errechnung vier π_x -Elektronen im Bereich der CN_2 -Gruppe in der Art lokalisiert wurden,

wie das Moleküldiagramm des Diazomethans (Abb. 3) angibt. Diese beiden Energiegrößen sind somit definiert durch:

$$E_D = (E_\pi)_{\text{Molekül}} - \left\{ \sum_{R_1 + R_2} (E_\pi)_{\text{Doppelbdg.}} + \sum_{R_1 + R_2} (E_\pi)_{1p} + (E_\pi)_{-N=N} + (E_\pi)_{1p,C} \right\} \quad (4)$$

$$E_{D'} = (E_\pi)_{\text{Molekül}} - \left\{ \sum_{R_1 + R_2} (E_\pi)_{\text{Doppelbdg.}} + \sum_{R_1 + R_2} (E_\pi)_{1p} + (E_{\pi_x})_{\text{CH}_2\text{N}_2} \right\} \quad (5)$$

E_D ist stets um die Delokalisierungsenergie des Diazomethans $E_{D(\text{CH}_2\text{N}_2)}$ kleiner als $E_{D'}$:

$$E_D - E_{D'} = E_{D(\text{CH}_2\text{N}_2)} = 0,7674 \beta \quad (6)$$

Tabelle 6. Resonanzenergien von Diazoverbindungen
(in Einheiten von $|\beta|$)

	E_D	$E_{D'}$	E_K
Diazomethan	0,7674	—	—
Diazoäthan	0,6981	— 0,0693	—
Dimethyl-diazomethan ..	0,6588	— 0,1086	—
Diazoessigester	1,5702	0,8028	0,5106
Diazo-malonester	2,3154	1,5480	0,9636
Diazoaceton	1,4284	0,6610	0,5406
Phenyldiazomethan	3,3298	2,5624	0,5624
Diphenyl-diazomethan ..	5,3193	4,5519	0,5519
Diazo-fluoren	6,3709	5,6035	1,2201
Diazo-cyclopentadien ...	2,8653	2,0979	1,6258

Um ein weiteres Maß für den stabilisierenden Einfluß der Substituenten R_1 und R_2 auf die Diazoverbindung zu erhalten, wurde eine Energie-

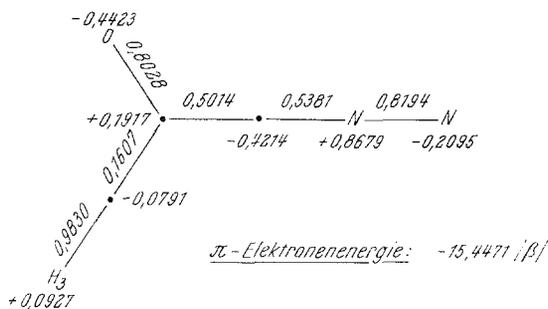


Abb. 8. Diazoaceton

größe E_K berechnet, welche wir als „Kombinationsenergie“ bezeichnen wollen und welche als Bindungsbeitrag beim Aufbau der Verbindung aus dem CN_2 - π_x -System und den π_x -Systemen von R_1 und R_2 auftritt:

$$E_K = (E_\pi)_{\text{Molekül}} - \left\{ (E_\pi)_{R_1} + (E_\pi)_{R_2} + (E_{\pi_x})_{\text{CH}_2\text{N}_2} \right\} \quad (7)$$

Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 6 enthalten. Wie man sich leicht überzeugen kann, besteht eine Beziehung zwischen E_K und der thermischen Stabilität der Diazoverbindungen.

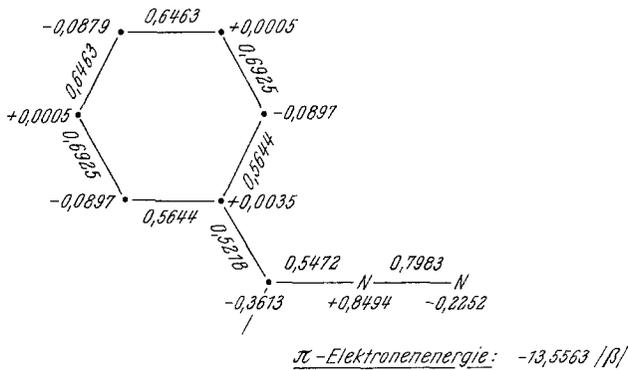


Abb. 9. Phenyldiazomethan

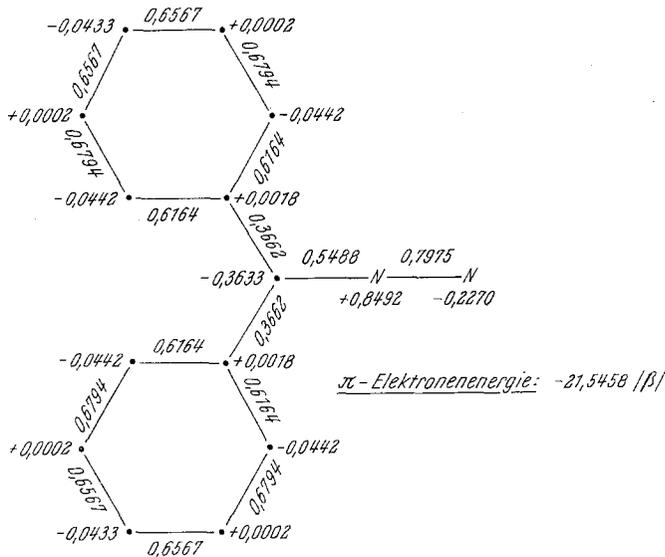


Abb. 10. Diphenyldiazomethan.

Verdrehungswinkel δ der Phenylgruppen gegenüber der Papierebene wurde so gewählt, daß $\cos \delta = 0,7$

Adamson und Kenner⁸ untersuchten eine Anzahl von Diazoalkanen und fanden, daß ihre Haltbarkeit in der Reihe Dimethyldiazomethan, Diazoäthan, Diazomethan zunimmt. Sie unterstützten ihre Beobachtung durch Messung der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung bei der Umsetzung

⁸ D. W. Adamson und J. Kenner, J. Chem. Soc. [London] 1937, 1553.

mit Phenol. Dabei setzte sich 1-Diazopropan schneller als Diazoäthan und dieses wieder schneller als Diazomethan um. Die Protonisierung des Diazoalkans gemäß Gl. (8) wird als der erste Schritt der säurekatalysierten Zersetzung von Diazoverbindungen angesehen⁹.

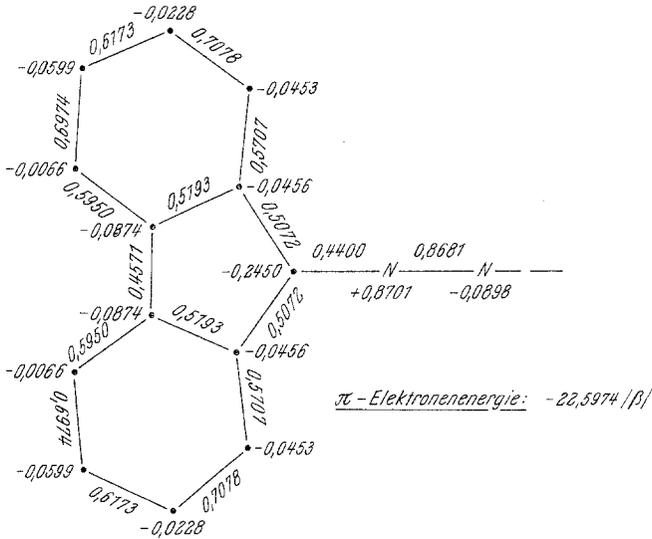


Abb. 11. Diazofluoren

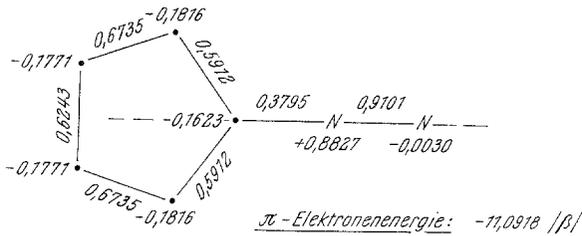


Abb. 12. Diazocyclopentadien

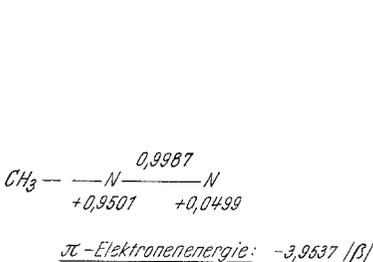


Abb. 13. Methyl diazoniumion

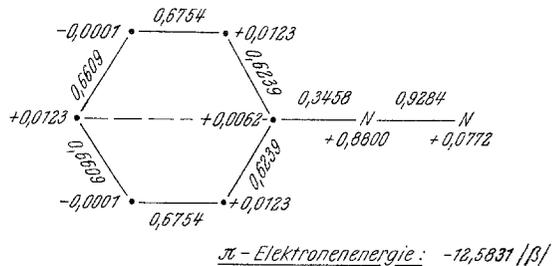
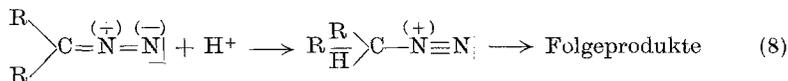
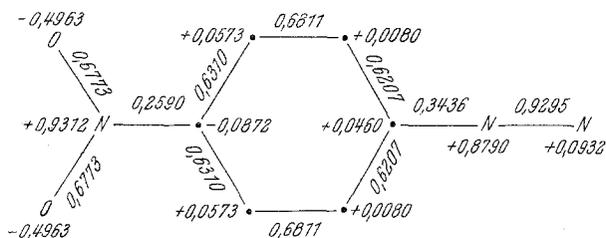


Abb. 14. Phenyl diazoniumion

⁹ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).

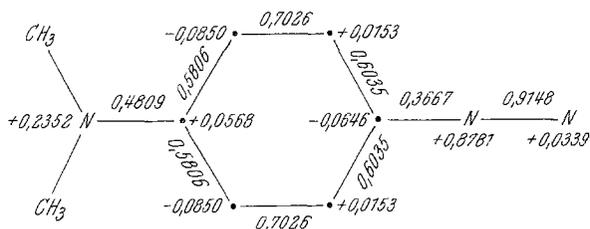


Betrachtet man ihn als geschwindigkeitsbestimmend, so sollte die Energiegröße E_D für die Diazoalkane ein Maß für die Beständigkeit gegen-



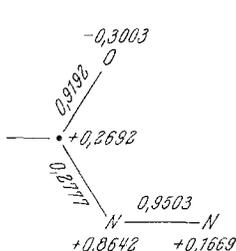
π -Elektronenenergie: $-24,1710 / \beta$

Abb. 15. p-Nitrophenyldiazoniumium



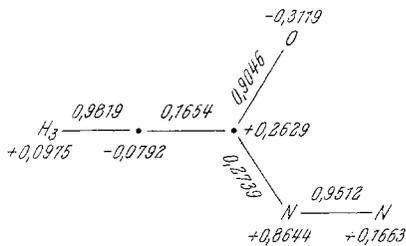
π -Elektronenenergie: $-74,2331 / \beta$

Abb. 16. p-Dimethylaminophenyldiazoniumium



π -Elektronenenergie: $-9,8856 / \beta$

Abb. 17. Formyldiazoniumium



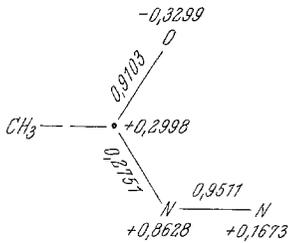
π -Elektronenenergie: $-14,4180 / \beta$

Abb. 18. Acetyldiazoniumium (CH_3 -hyperkonjugativ)

über Säuren darstellen, denn bei der Protonisierung werden die beiden dreizentrigten π_x -Molekülorbitale in eine NN- π_x -Bindung und eine HC- σ -Bindung umgewandelt. Die Änderungen im π_x -System der Diazoalkane

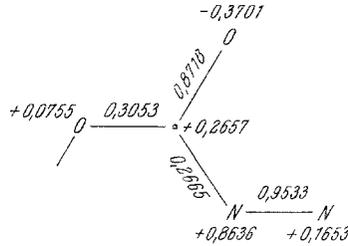
entsprechen also genau den Lokalisierungen, welche der Berechnung von E_D nach Gl. (4) zugrunde gelegt sind. Wie man sich leicht überzeugen kann, besteht gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung.

Für Diazoverbindungen, deren Substituenten R_1 und/oder R_2 mit der Diazogruppierung konjugieren, ist die Größe $E_K + E_D(\text{CH}_2\text{N}_2) = E_K + +0,7674 \beta$ das Maß für die Stabilität gegenüber der Einwirkung von



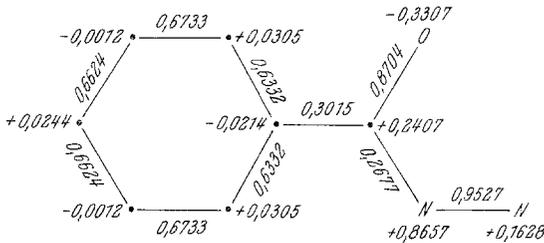
π -Elektronenenergie: $-9,7782 |\beta|$

Abb. 19. Acetyldiazoniumion (CH_3 -induktiv)



π -Elektronenenergie: $-14,1660 |\beta|$

Abb. 20. Carbaldehyddiazoniumion



π -Elektronenenergie: $-18,1926 |\beta|$

Abb. 21. Benzoyldiazoniumion

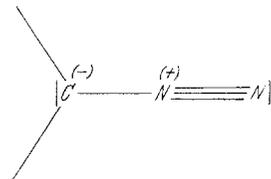


Abb. 22. Kanonische Struktur zur Berechnung der Resonanzenergien der Diazoverbindungen

Säuren. Nach den Arbeiten von *Staudinger* und *Gaule*¹⁰, welche die Zersetzungsgeschwindigkeiten von aromatisch substituierten Diazalkanen, verschiedenen Diazoketonen, Diazoessigester und Diazomalonestern untersuchten, besteht im Großen und Ganzen Übereinstimmung zwischen der thermischen Stabilität und der Beständigkeit gegenüber Säuren. Vergleicht man ihre Resultate mit den Kombinationsenergien E_K , so erkennt man, daß für die aromatischen Diazoverbindungen die Reihenfolge abnehmender Reaktivität von Diazomethan über Phenyldiazomethan zum Diazofluoren mit den Rechenresultaten übereinstimmt. Bezüglich des Diphenyldiazomethans wäre noch zu beachten, daß der Verdrehungswinkel ϑ der beiden Phenylgruppen gegenüber der Ebene des $>\text{CN}_2$ -

¹⁰ *H. Staudinger* und *Alice Gaule*, Ber. dt. chem. Ges. **49**, 1897 (1910).

Systems willkürlich, und zwar so gewählt wurde, daß $\cos \vartheta = 0,7$ ist (s. Abb. 10); eine entsprechende Änderung des Winkels ϑ würde eine zwanglose Einordnung dieses Moleküls in die genannte Reihe gestatten.

Ebenso zeigen die in Tab. 6 angegebenen Werte von E_K eine Abnahme der Reaktivität in der Reihenfolge Diazomethan, Diazoessigester, Diazomalonester. Während also die aus der Erfahrung bekannten Reaktivitätsunterschiede innerhalb einer der genannten Reihen durch die Rechenresultate gut wiedergegeben werden, trifft dies für die Glieder verschiedener Reihen nur teilweise zu. Die Ursache dafür dürfte in der Wahl der Parameter für die Heteroatome der Carboxylgruppe liegen.

Bei Betrachtung der besonders hohen Kombinationsenergie E_K für das Diazocyclopentadien verwundert es nicht, daß diese Verbindung keine typischen Diazoalkanreaktionen zeigt, sich aber nach Art aromatischer Verbindungen elektrophil substituieren läßt. Aus dem Moleküldiagramm (Abb. 12) lassen sich die Substitutionsregeln für diese Verbindung ableiten. Die elektrophile Substitution sollte vorzugsweise an den C-Atomen 1 und 4 erfolgen, doch ist der Unterschied in der π -Elektronen-Nettoladung gegenüber den C-Atomen 2 und 3 nicht besonders groß. Dies steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen von *Cram* und *Partos*¹¹, die bei der Nitrierung das α -Nitro- und das β -Nitro-diazocyclopentadien in einem Ausbeuteverhältnis von 2:1 erhielten. Während die Bromierung mit N-Bromsuccinimid zum Tetrabrom-diazocyclopentadien führt, finden sämtliche anderen elektrophilen Substitutionen in Stellung 1 oder/und 4 statt^{11, 12}.

Ebenso wird das unterschiedliche Verhalten aliphatischer und aromatischer Diazoniumkationen durch die Rechenresultate verständlich gemacht. Wir schätzten den π -Elektronenanteil der Reaktionsenthalpien $(\Delta H)_\pi$ für den Zerfall in Stickstoff und das entsprechende Kation gemäß Gl. (9) ab.

$$(\Delta H)_\pi = (E_\pi)_{N_2} + (E_\pi)_{R^\oplus} - (E_\pi)_{RN_2^\oplus} \quad (9)$$

Darin bedeuten $(E_\pi)_{RN_2}$ die π -Elektronenenergie des Diazoniumkations; $(E_\pi)_{N_2}$ die π_x -Elektronenenergie des N_2 -Moleküls für einen Bindungsabstand von rund $1,10 \text{ \AA}$ und $(E_\pi)_{R^\oplus}$ die π -Elektronenenergie des entstehenden Kations unter der Annahme, daß im ersten Reaktionsschritt noch keine Elektronen-Umordnung stattfindet. Für die Berechnung von $(E_\pi)_{N_2}$ benutzten wir die der Literatur³ entnommenen Coulombintegrale ($\omega_N = 0,4 \beta$) und für das Resonanzintegral nach *Derflinger*² $\beta_{NN}(1,10 \text{ \AA}) = 1,7 \beta$. Von den π_x -Elektronen des Diazoniumkations $(RN_2)^\oplus$ wurden zwei π_x -Elektronen in ein MO des N_2 , die restlichen in die MO des ver-

¹¹ D. J. Cram und R. D. Partos, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1273 (1963).

¹² A. Eitel und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 1382 (1964).

bleibenden Kations R^{\oplus} eingesetzt. Die so ermittelten Werte sind nachstehend in Tab. 7 angeführt.

Tabelle 7. Stabilität von Diazoniumionen
(in Einheiten von $|\beta|$)

R =	CH ₃ —	p-O ₂ N—C ₆ H ₄ —	C ₆ H ₅ —	p-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —
$(E_{\pi})_{R^{\oplus}}$	—	— 19,5902	— 8,0000	— 9,6275
$(E_{\pi})_{N_2}$	— 4,2000	— 4,2000	— 4,2000	— 4,2000
$(E_{\pi})_{RN_2^{\oplus}}$	— 3,9537	— 24,1710	— 12,5831	— 14,2331
$(\Delta H)_{\pi}$	— 0,2463	+ 0,3808	+ 0,3831	+ 0,4056

Wie man der Tab. 7 entnehmen kann, wird der Stabilitätsunterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Diazoniumionen durch die Rechnung gut wiedergegeben. Für einen Durchschnittswert von $\beta = 30$ kcal/mol entspricht der Unterschied der π -Elektronen-anteile der Reaktionsenthalpien zwischen Phenyl- und Methyldiazoniumion (0,629 β) einem Betrag von etwa 20 kcal/mol, um den das aromatische Diazoniumion stabiler sein sollte. Innerhalb der Reihe der aromatischen Diazoniumionen sollten auf Grund der nach Gl. (9) berechneten π -Elektronenenergien $(\Delta H)_{\pi}$ das p-Dimethylamino-benzoldiazoniumion stabiler als das Benzoldiazoniumion und dieses stabiler als das p-Nitrobenzoldiazoniumion sein. Die Stabilitätsunterschiede werden durch Differenzen in $(\Delta H)_{\pi}$ von 0,0225 β bzw. 0,0023 β angezeigt. In gleicher Richtung weisen die Interpretation der CN-Bindungsordnungen und π -Elektronennettoladungen in den genannten Strukturen (vgl. Abb. 14, Abb. 15 und Abb. 16). Bedauerlicherweise konnten keine die Stabilität des p-Dimethylaminobenzoldiazoniumions betreffende Daten der Literatur entnommen werden. Es liegen lediglich Angaben über zahlreiche anders substituierte Benzoldiazoniumionen vor^{13, 14, 15, 16, 17}, denen zufolge das p-Nitrobenzoldiazoniumion stabiler als das Benzoldiazoniumion ist. Dieser experimentelle Befund steht nicht im Einklang mit den Rechendaten. Da der für diese Strukturen berechnete Stabilitätsunterschied geringfügig (0,0023 β , entsprechen etwa 0,07 kcal/mol) und kleiner ist als der auf Grund des Näherungscharakters der Rechnung zu erwartende Fehler, sind wir dieser Diskrepanz nicht weiter nachgegangen. Auf die Kritik der zitierten kinetischen Arbeiten^{13, 14, 15} durch Taylor und Feltis¹⁶ wird verwiesen.

¹³ J. C. Cain und F. Nicoll, J. Chem. Soc. [London] **81**, 1412 (1902).

¹⁴ E. Yamamoto, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. **36**, 59B (1933).

¹⁵ M. L. Crossley, R. H. Kienle und C. H. Benbrook, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1400 (1940).

¹⁶ J. E. Taylor und T. J. Feltis, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1331 (1952).

¹⁷ K. R. Brower, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4535 (1960).

Vergleichsweise wurden auch Diazoniumionen von Säureamiden betrachtet. Die Rechenresultate zeigten, daß die Stabilität dieser Kationen zwischen den Werten für aliphatische und aromatische Diazoniumkationen zu liegen kommt. Tab. 8 gibt die Rechenresultate wieder. Bemerkenswert

Tabelle 8. Stabilität diazotierter Säureamide
(in Einheiten von $|\beta|$)

R =	H	CH ₃ -(ind.)	CH ₃ - (hyperkonj.)	\bar{O}	C ₆ H ₅ -
$(E_\pi)_{R-CO^+}$	— 5,3762	— 5,2712	— 9,9126	— 9,6684	— 13,6937
$(E_\pi)_{N_2}$	— 4,2000	— 4,2000	— 4,2000	— 4,2000	— 4,2000
$(E_\pi)_{R-CO-N_2^+}$	— 9,8856	— 9,7782	— 14,4180	— 14,1660	— 18,1926
$(\Delta H)_\pi$	0,3094	0,3070	0,3054	0,2976	0,2989

erscheint hier, daß die Berücksichtigung der Methylgruppen im Acetyldiazoniumion auf induktive oder hyperkonjugative Art zu praktisch denselben Resultaten führt und daß der Beitrag der π -Elektronen zur Reaktionsenthalpie $(\Delta H)_\pi$ bei allen berechneten Strukturen den ungefähr gleichen Wert hat. Den Grund hierfür zeigen die Moleküldiagramme dieser Verbindungen (Abb. 17 bis Abb. 21): Die $—CO—N_2^+$ -Gruppierung wirkt nur mittels ihrer Carbonylgruppe als Elektronenakzeptor, während die Diazoniumgruppe von der Aufnahme von π -Elektronenladung praktisch unberührt bleibt. Wie die Abb. 18, 20 und 21 zeigen, ist die in diesen Strukturen an die $—CO—N_2^+$ -Gruppierung abgegebene Ladung nicht besonders groß (0,02 bis 0,08 Elementarladungen) und daher auch der dadurch verursachte energetische Effekt unbedeutend. Der Literatur konnten wir entnehmen, daß solche Acyldiazoniumionen bis jetzt noch nicht gefaßt werden konnten.

Rechendetails

Die Moleküldiagramme für π -Elektronenstrukturen mit mehr als zwei Zentren wurden mittels des von *Derflinger*² verfaßten Computerprogrammes FIJAC II berechnet; alle anderen Rechnungen wurden von Hand aus durchgeführt.

Wir danken Herrn *G. Derflinger* für die Überlassung des Computerprogrammes, dem Vorstand des Institutes für Statistik, Herrn Prof. Dr. *S. Sagaroff*, für die Erteilung von Rechenzeiten und dem Vorstand des Organisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, für sein stets förderndes Interesse.