

Theoretische Betrachtung der Diels—Alderschen Reaktion auf Grund der LCAO—MO-Theorie, 2. Mitt.

Von

P. Markov und N. Tyutyulkov

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität und dem Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 4. April 1966)

Anhand der LCAO—MO-Näherung wird die Elektronenstruktur des π -Komplexes diskutiert, der sich im Verlauf der *Diels—Alder*-Reaktion zwischen Dien und Dienophil bildet. Am Beispiel der Umsetzung des Cyclopentadiens mit verschiedenen Dienophilen und des Maleinanhydrids mit verschiedenen Dienen wird aufgezeigt, daß im π -Komplex die Dienkomponente positiv, das Dienophil hingegen negativ geladen ist. Der Polarisationsgrad steht in Wechselbeziehung zur Delokalisationsenergie des jeweiligen π -Komplexes. Dieses Ergebnis dürfte höchstwahrscheinlich mit der für die Diensynthese spezifischen Topologie des Reaktionskomplexes zusammenhängen und steht im Einklang sowohl mit der *Woodward*-Hypothese als auch mit der Theorie des Kryptoradikal-Mechanismus der Reaktion.

On the basis of the LCAO—MO method (*Hückel* approximation) the electronic structure of the π -complex is discussed, which is formed between a diene and a dienophile in the course of the *Diels—Alder* reaction.

On the example of the interaction of cyclopentadiene with various dienophiles and of maleic anhydride with various dienes, it is shown that in the π -complex the diene component is charged positively, while the dienophilic one — negatively. The degree of polarization correlates with the delocalisation energy of the corresponding π -complex. This result most probably is related to the topology of the reaction complex, which is typical of the diene synthesis. This is in conformity both with the hypothesis of *Woodward* and with the theory of the crypto-radicalic mechanism of this reaction.

Grundsätzliche Voraussetzung für die theoretische Betrachtung der *Diels—Alder*-Reaktion anhand der LCAO—MO-Methode ist die Annahme, daß zwischen den Dien- und Dienophilmolekülen ein π -Komplex vorliegt, der dem aktiven Komplex vorausgeht. In der ersten Mitteilung¹ untersuchten wir die bei der π -Komplexbildung zwischen Dien und Dienophil entstehende Delokalisationsenergie und deren Wechselbeziehung zur Aktivierungsenergie. Am Beispiel der Umsetzung des Cyclopentadiens mit unterschiedlichen Dienophilen wurde der lineare Charakter dieser Wechselbeziehung nachgewiesen. Dabei ist die Delokalisationsenergie von Dien und Dienophil in *exo*-Stellung stets geringer als in *endo*-Stellung, womit der *Alder*-Satz erklärt wird.

In der vorliegenden 2. Mitt. wird die Elektronenstruktur des π -Komplexes unter besonderer Berücksichtigung der Verteilung der Elektronenladung auf Dien und Dienophil erörtert. Untersucht wurden auch hier wie in der 1. Mitt. die π -Komplexe, die bei der Umsetzung des als Dien auftretenden Cyclopentadiens mit den Dienophilen Äthylen, Cyclopentadien, Acrolein, p-Benzochinon und p-Naphthachinon entstanden sind. Hierbei wird jedes Paar in *exo*- und *endo*-Stellung untersucht. Die Geometrie der Dien- und Dienophilmoleküle sowie des π -Komplexes ist dieselbe wie in der 1. Mitt. Darüber hinaus wurde die Verteilung der Elektronenladung in den π -Komplexen betrachtet, die das Maleinanhydrid mit einer Reihe polycyclischer Kohlenwasserstoffe bildet. Analoge Geometrie weisen auch die π -Komplexbildungen zwischen Cyclopentadien und Dienophilen auf¹. Auch hier wird die Abhängigkeit der Resonanzintegrale, die der Wechselwirkung zwischen den AO von Dien und Dienophil Rechnung tragen, nach der Beziehung von *Mulliken*² ermittelt:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_0 \frac{S_{\mu\nu}}{S_0},$$

worin $\beta_{\mu\nu}$ das Resonanzintegral und $S_{\mu\nu}$ das Überlappungsintegral zwischen dem μ -ten Atom des Diens (A) und dem ν -ten Atom des Dienophils (B), sowie β_0 das Resonanzintegral und S_0 das Überlappungsintegral zwischen nächsten Nachbarn im Benzol sind.

Während in der 1. Mitt. die Wechselwirkung zwischen allen Dien- und Dienophilatomen, deren Abstand voneinander kleiner ist als 2,6 Å, untersucht wurde, wird sie hier nur zwischen den Orbitalen der die σ -Bindungen im Addukt bildenden Atome berücksichtigt; das sind die Atome 1, 2, 3 und 4, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, welche die π -Komplexbildung zwischen dem Maleinsäureanhydrid und dem Anthracen (Stellungen 1—4) veranschaulicht. Die Berechnungen wurden hierbei unter

¹ N. Tyutyulkov und P. Markov, Mh. Chem. **96**, 2030 (1965).

² R. S. Mulliken, J. Physic. Chem. **56**, 295 (1952).

der Voraussetzung ausgeführt, daß der Abstand (R) zwischen den Ebenen, in denen Dien und Dienophil liegen (Abb. 1), $1,87 \text{ \AA}$ beträgt und somit dem energetischen Minimum des π -Komplexes entspricht.

Für die Kohlenwasserstoffe wurde eine ideale Geometrie gewählt: regelmäßige Sechsecke für die Ringe mit Abständen zwischen den benachbarten C-Atomen von $1,39 \text{ \AA}$. Für die Bindungslänge C-2—C-3

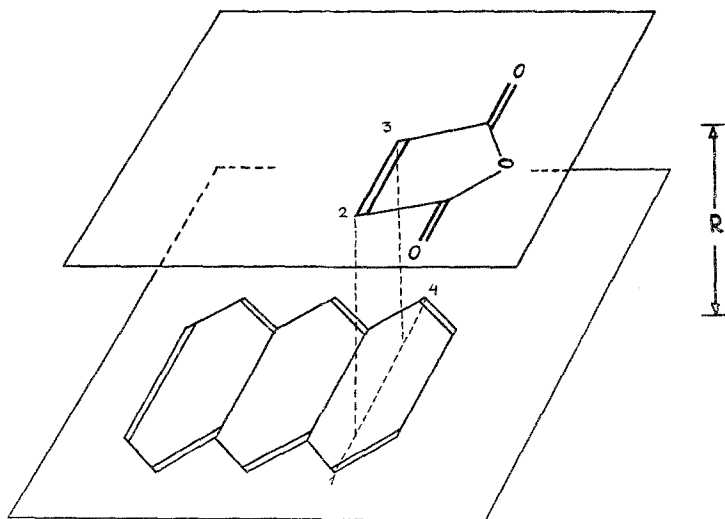


Abb. 1.

(Abb. 1) wählte man den Wert $1,35 \text{ \AA}$, für die *Coulomb*integrale der Sauerstoffatome und die Resonanzintegrale zwischen den Kohlenstoff- und den Sauerstoffatomen hingegen die Werte:

$$\beta_{C-O} = \sqrt{2} \beta_{cc} \quad (\beta_{cc} \text{ für } 1,39 \text{ \AA})$$

$$\beta_{C-O} = 0,6 \beta_{cc}$$

$$\alpha_O = \alpha_C + 1,3 \beta_{cc}$$

$$\alpha_{-O} = \alpha_C + 2 \beta_{cc}$$

Wird die Wellenfunktion des Dien(A)—Dienophil(B)-Komplexes durch

$$\Psi^r = \sum_{\mu} C_{\mu}^A \varphi_{\mu} + \sum_{\nu} C_{\nu}^B \varphi_{\nu}$$

ausgedrückt, so ist die restliche Elektronenladung des s -ten Dienatoms

$$\xi_s^A = 1 - 2 \sum_i C_{si}^A{}^2$$

Tabelle 1. Verteilung der Elektronendichte auf die Dienkomponente bei der π -Komplexbildung des Cyclopentadiens mit unterschiedlichen Dienophilen

Stellung	Äthylen		Acrolein		Cyclopentadien		Benzochinon		Naphthochinon	
	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
1	+ 0,14602	+ 0,17056	+ 0,17186	+ 0,17398	+ 0,15662	+ 0,20040	+ 0,28300	+ 0,27822	+ 0,19724	
2	- 0,05324	- 0,05834	- 0,00160	- 0,06128	- 0,02834	- 0,02130	- 0,00786	- 0,00644	- 0,02234	
3	- 0,05324	- 0,00874	- 0,07464	+ 0,04418	- 0,07276	- 0,02130	- 0,00786	- 0,00644	- 0,02234	
4	+ 0,14602	+ 0,30144	+ 0,18570	+ 0,02730	+ 0,17670	+ 0,20040	+ 0,28300	+ 0,27822	+ 0,19724	
Q ^A	+ 0,18556	+ 0,40462	+ 0,28132	+ 0,18718	+ 0,23222	+ 0,35820	+ 0,55028	+ 0,54356	+ 0,34980	

Tabelle 2. Verteilung der Elektronendichte auf die dienophilen Komponenten bei der π -Komplexbildung des Cyclopentadiens mit unterschiedlichen Dienophilen

Stellung	Äthylen		Acrolein		Cyclopentadien		Benzochinon		Naphthochinon	
	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
5	- 0,09278	- 0,09918	- 0,02620	- 0,08386	- 0,07496	- 0,02940	- 0,05702	- 0,06184	- 0,02264	
6	- 0,09278	- 0,05631	- 0,03806	- 0,06194	- 0,04933	- 0,02940	- 0,05702	- 0,06184	- 0,02264	
7	+ 0,29868	+ 0,28058	+ 0,15330	+ 0,08315	+ 0,08315	+ 0,26870	+ 0,28255	+ 0,29082	+ 0,27112	
8	- 0,54782	- 0,49762	- 0,19168	- 0,14610	- 0,14610	+ 0,05630	+ 0,04513	+ 0,01482	+ 0,00854	
9						+ 0,05630	+ 0,04513	+ 0,01482	+ 0,00854	
10						+ 0,26870	+ 0,28255	+ 0,29082	+ 0,27112	
11						- 0,47470	- 0,54580	- 0,53863	- 0,48200	
12						- 0,47470	- 0,54580	- 0,53863	- 0,48200	
13								+ 0,01154	+ 0,02888	
14								+ 0,01152	+ 0,02120	
15								+ 0,01152	+ 0,02120	
16								+ 0,01154	+ 0,02888	
Q ^B	- 0,18556	- 0,40462	- 0,28130	- 0,18418	- 0,23234	- 0,35820	- 0,55028	- 0,54356	- 0,34980	

bzw. des r -ten Dienophilatoms

$$\xi_r^B = 1 - 2 \sum_i C_{ri}^{B2}$$

wobei die Summierung nach i anhand sämtlicher bindender Orbitale des π -Komplexes erfolgt.

Die Summe der restlichen Ladungen aller Dienatome (Q^A) wird der Summe der restlichen Ladungen der Dienophilatome (Q^B) gleich sein:

$$\sum_s \xi_s^A = Q^A = -Q^B = \sum_r \xi_r^B$$

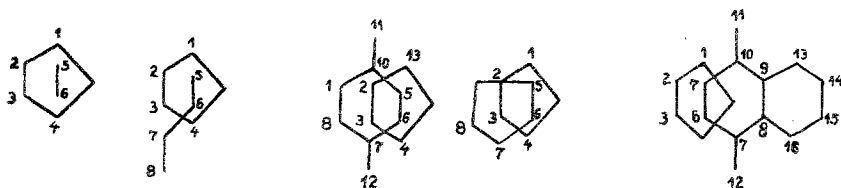


Abb. 2.

Besteht zwischen den Dien- und den Dienophilmolekülen keine Wechselwirkung, dann ist die Summe der Restladungen aller Dien- bzw. Dienophilatome gleich Null:

$$Q^A = Q^B = 0$$

In allen von uns untersuchten Fällen besaß die Dienkomponente im π -Komplex eine positive, die Dienophilkomponente dagegen eine negative Ladung:

$$Q^A > 0; \quad Q^B < 0.$$

Die restliche Elektronenladung der Atome der Dien- bzw. Dienophilkomponente in den Komplexbildungen zwischen dem Cyclopentadien und unterschiedlichen Dienophilen in *exo*- und *endo*-Stellung ist aus den Tab. 1 und 2 ersichtlich. Die Numerierung der Dien- und Dienophilatome ist in Abb. 2 angegeben. Bis auf das Paar Cyclopentadien—Cyclopentadien ist die gesamte Elektronenladung des Diens in *endo*-Stellung größer als in *exo*-Stellung:

$$Q_{endo}^A > Q_{exo}^A \quad \text{bzw.} \quad Q_{endo}^B < Q_{exo}^B.$$

Die summierten Elektronenladungen des als Dien auftretenden Cyclopentadiens in dessen π -Komplex mit dem als Dienophil auftretenden p-Naphthochinon in *endo*- und *exo*-Stellung sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Delokalisationsenergie ist, wie schon berichtet¹, in der *endo*-Stellung der Komponenten größer als in der *exo*-Stellung.

Untersucht wurde die Umsetzung des Maleinanhydrids mit 14 Kohlenwasserstoffen: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz[*a*]anthracen, Benzo[*c*]phenanthren, Dibenz[*a,c*]anthracen,

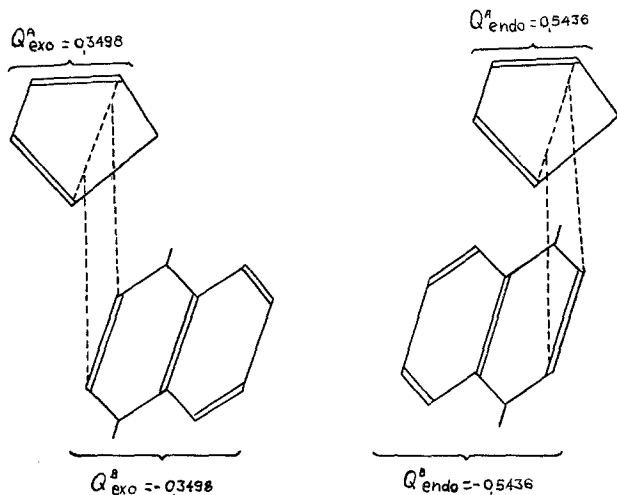


Abb. 3.

Dibenz[*a,j*]anthracen, Benzo[*b*]chrysen, Quaterphenyl, Pentaphen und Hexacen.

Da die Ergebnisse für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe quantitativ dieselben sind, ist in Tab. 3 zur Veranschaulichung die summierte

Tabelle 3

Dien	Stellung	ΔE^π	Q^A
Benzol	1—4	0,67622	0,12718
Anthracen	1—4	0,75168	0,12846
	5—10	0,82134	0,18854
Phenanthren	1—10	0,59070	0,18792
	1—4	0,71610	0,24320
Chrysen	4—5	0,57488	0,09336
	5—17	0,62080	0,10386
	6—15	0,65876	0,12586
	1—4	0,72252	0,67138
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracen	2—15	0,64270	0,10454
	9—12	0,74074	0,13770
	8—13	0,77064	0,15920

Restladung in den π -Komplexen mit dem Maleinanhydrid bei nur 5 von ihnen angegeben. Dasselbst ist auch die zusätzliche Delokalisationsenergie ΔE^π (in β -Einheiten) der π -Komplexe angeführt, die sich aus der

Umsetzung des Diens mit dem Dienophil ergibt. Die Numerierung der C-Atome der vorstehenden Kohlenwasserstoffe gibt Abb. 4 an.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist bei ein und demselben Dienophil, doch mit unterschiedlicher Angriffsstelle des Diens (Maleinsäureanhydrid), die gesamte Elektronenladung des Dienophils um so größer, je größer die Delokalisationsenergie ist. Dasselbe gilt auch für die π -Komplexbildung des Cyclopentadiens mit unterschiedlichen Dienophilen. Auf-

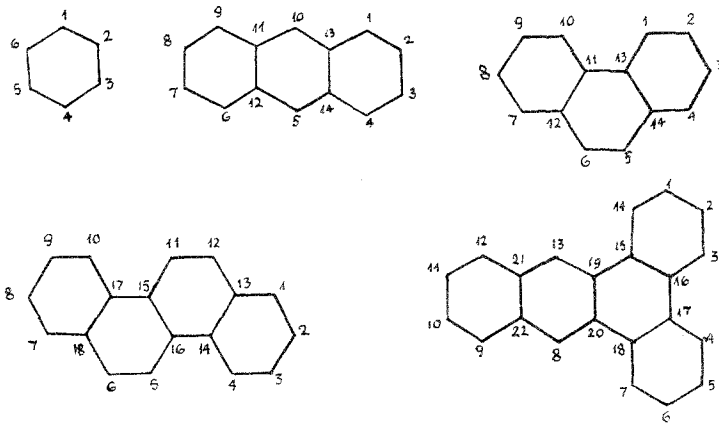


Abb. 4. (Die kondensierten Systeme sind willkürlich beziffert).

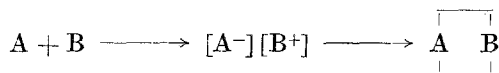
fallend ist, daß die Restladung stets größer ist bei denjenigen Dienatomen (1 und 4 in Abb. 2), bei denen sich die σ -Bindungen im Addukt bilden (Tab. 1). Dieselbe Gesetzmäßigkeit ist auch bei den π -Komplexen des Maleinsäureanhydrids mit den polycyclischen Kohlenwasserstoffen zu beobachten.

Beurteilung der Ergebnisse

Da die π -Komplexbildung zwischen Dien und Dienophil ziemlich nahe dem aktiven Komplex liegt, kann die Untersuchung der Elektronenstruktur des π -Komplexes in ausreichendem Maße Aufschluß über das Wesen des aktiven Komplexes und den Prozeßmechanismus geben. Das ist der Hauptgrund, weshalb wir der Verteilung der Elektronendichte auf die Dien- und Dienophilkomponenten im π -Komplex eine besondere Beachtung schenken.

Woodward³ sprach 1942 die Vermutung aus, daß im aktiven Komplex zwischen Dien und Dienophil ein Elektronenübergang vom Dien (A) zum Dienophil (B) stattfindet, der zur Bildung eines zum Addukt (AB) übertretenden Ionenpaares führt:

³ R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 64, 3057 (1942).



Wie schon erwähnt, ist im π -Komplex stets das Dien positiv und das Dienophil negativ geladen, d. h. im π -Komplex findet teilweise eine Übertragung der Ladung vom Dien zum Dienophil statt. Diese Tatsache steht in Einklang mit der Hypothese von *Woodward*.

Ob im aktiven Komplex tatsächlich ein vollständiger Elektronenübertritt vom Dien zum Dienophil erfolgt, ist schwer zu entscheiden, doch liegt der Gedanke nahe, daß mit der Zunahme der Elektronendelokalisation im aktiven Komplex der teilweise Übergang der Ladung vom Dien zum Dienophil ansteigen wird.

Nach *Woodward* ist jedoch der Elektronenübergang durch das verhältnismäßig niedrige Ionisationspotential des Diens und die starke Affinität des Dienophils bedingt. Ohne diesen Umstand unterschätzen zu wollen, neigen wir eher zur Ansicht, daß für die spezifische Verteilung der Elektronenladung auf die beiden Komponenten die Topologie des π -Komplexes maßgeblich ist, die der Topologie des aktiven Komplexes nahekommt. Die Tatsache, daß die Dienreaktion zwischen gleichartigen Komponenten, z. B. Cyclopentadien—Cyclopentadien, ebenfalls eine charakteristische und spezifische Verteilung der Ladung im π -Komplex bei gleichem Ionisationspotential der beiden Komponenten herbeiführt, stützt unsere Behauptung, daß der teilweise Elektronenübergang in der Hauptsache eine topologische Eigentümlichkeit darstellt.

Unsere Vorstellung von der Diensynthese ermöglicht es, die beiden grundlegenden Hypothesen über deren Reaktionsmechanismus in einer natürlichen Weise zu vereinigen, nämlich den Ionenradikal-Mechanismus von *Woodward* mit dem Kryptoradikal-Mechanismus von *Henecka*⁴, wonach Dien und Dienophil einen „quasiaromatischen“ Komplex bilden. Letzterer ist energetisch vorteilhaft und im Grunde mit dem π -Komplex identisch, doch wird dieser nicht von zwei π -Elektronen des Dienophils und 4 π -Elektronen des Diens verwirklicht, wie *Henecka* behauptet, sondern von sämtlichen π -Elektronen des Diens und Dienophils. Eine ähnliche Darstellung des Reaktionsmechanismus der Diensynthese findet man in zahlreichen anderen Arbeiten⁵⁻⁹ vor, wo der π -Komplex verschiedentlich („intermediär“ u. a.) bezeichnet wird, ohne daß hierbei die physikalische Bedeutung klar zutage tritt. Die π -Komplexbildung, d. h.

⁴ *H. Henecka*, Z. Naturforsch. **4 b**, 15 (1949).

⁵ *J. K. Syrkin* und *I. I. Moiseev*, Uspechi Chimii **27**, 1321 (1958).

⁶ *K. Alder* und *H. Söll*, Ann. Chem. **565**, 57 (1949).

⁷ *W. R. Vaughan* und *K. S. Andersen*, J. Org. Chem. **21**, 673 (1956).

⁸ *R. D. Brown*, Quart. Rev. Chem. Soc. **6**, 86 (1952).

⁹ *J. A. Berson* und *A. Remanick*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4947 (1961).

das Vorliegen eines dem aktiven Komplex vorangehenden energetischen Minimums, ist die natürliche Folge von allgemeinen Erfordernissen der LCAO—MO-Methode, wie in einer späteren Abhandlung aufgezeigt werden soll. Hierzu kommt noch, daß sowohl die π -Komplexbildung als auch die Übertragung der Ladung auf ein und dieselbe Ursache zurückgehen und in keinem kausalen Verhältnis zueinander stehen.

Weitere Untersuchungen zur Klärung des innigen, zwischen elektronischer Affinität des Dienophils, Ionisationspotential des Diens, Verteilung der Elektronendichte und Aktivierungsenergie bestehenden Zusammenhangs sind im Gange. Die Ergebnisse sollen einer nachfolgenden Mitteilung vorbehalten werden.