

## Theoretische Betrachtung der Diels—Alderschen Reaktion auf Grund der LCAO—MO-Theorie, 3. Mitt.

Von

N. Tyutyulkov und P. Markov

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1967)

An Hand der LCAO—MO-Näherung wird die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes (das Vorhandensein eines energetischen Minimums) bei der Wechselwirkung zwischen Maleinsäureanhydrid und einer Reihe von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Es wird gezeigt, daß zwischen der Energie des  $\pi$ -Komplexes und der p-Lokalisierungsenergie nach *Brown* ein linearer Zusammenhang besteht.

On the basis of LCAO—MO it has been shown that a  $\pi$ -complex is formed between maleic anhydride and various condensed aromatic hydrocarbons. The presence of an energy minimum has been proved. It has also been shown that a correlation exists between the delocalization energy of the  $\pi$ -complex and the corresponding values for *Brown's* p-localization energy.

In zwei vorangegangenen Arbeiten<sup>1, 2</sup> wurde die *Diels—Aldersche* Reaktion anhand der LCAO—MO-Methode theoretisch betrachtet. Die Betrachtung stützte sich auf die Annahme, daß sich ein dem aktiven Komplex vorangehender  $\pi$ -Komplex zwischen Dien und Dienophil bildet. Diese Voraussetzung, die die Klärung des Reaktionsmechanismus und der experimentell festgestellten Regeln bezüglich der *Diels—Alderschen* Reaktion ermöglichte, war zwar nicht theoretisch begründet, die Existenz eines  $\pi$ -Komplexes zwischen manchen Dienen und Dienophilen aber experimentell bewiesen<sup>3</sup>.

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

<sup>2</sup> P. Markov und N. Tyutyulkov, Mh. Chem. **97**, 1229 (1966).

<sup>3</sup> L. I. Andrews und R. M. Keeter, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3776 (1153)

In dieser Arbeit wird die Dien—Dienophil-Wechselwirkung untersucht, um das Vorhandensein eines Minimums der Energiekurve zu be-

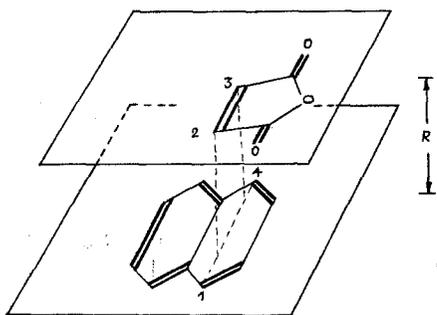


Abb. 1

weisen. Es wird ferner der Zusammenhang zwischen der p-Lokalisierungsenergie,  $L_p$  nach Brown<sup>4</sup> und der Delokalierungsenergie des  $\pi$ -Komplexes beim energetischen Minimum studiert.

Es wird das System Maleinsäureanhydrid—polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff betrachtet, das ein klassisches Beispiel der *Diels—Alder*-Reaktion ist.

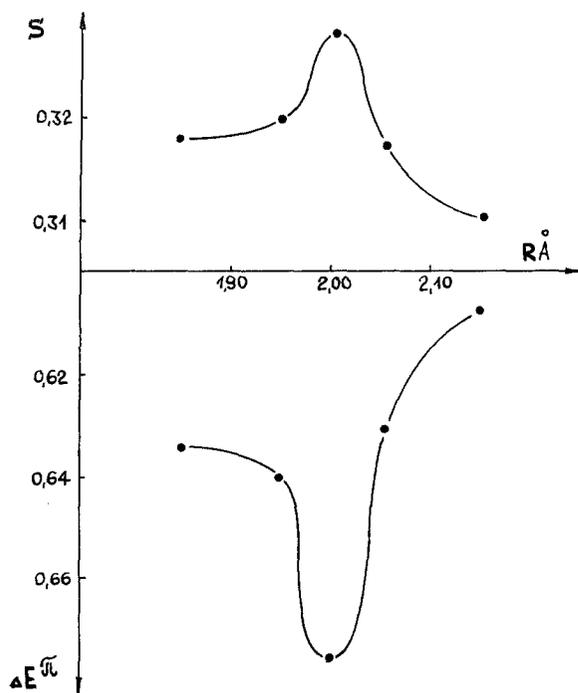


Abb. 2

Die Untersuchungen wurden in  $\pi$ -Elektronen-Näherung mit der LCAO—HMO-Methode durchgeführt, wobei wir folgendes Modell wählten:

<sup>4</sup> R. D. Brown, J. Chem. Soc. [London] 1950, 690, 3249; 1951, 1950.

Tabelle 1.

Nr.	$\Delta E^\pi$	$L_p$	Nr.	$\Delta E^\pi$	$L_p$
1	0,676	4,00	10	0,791	3,41
2	0,752	3,63	11	0,633	4,48
3	0,821	3,31	12	0,574	4,44
4	0,681	3,96	13	0,723	3,74
5	0,716	3,77	14	0,659	4,33
6	0,591	4,37	15	0,621	4,52
7	0,723	3,74	16	0,657	4,38
8	0,621	4,52	17	0,618	4,51
9	0,666	4,25	18	0,766	3,52

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	$\Delta E^\pi$	$L_p$	Nr.	$\Delta E^\pi$	$L_p$
19	0,631	4,49	26	0,724	3,74
20	0,597	4,33	27	0,743	3,66
21	0,741	3,70	28	0,781	3,45
22	0,643	4,43	29	0,631	4,55
23	0,771	3,49	30	0,856	3,23
24	0,800	3,38	31	0,760	3,61
25	0,747	3,64	32	0,881	3,16

Die polycyclischen Kohlenwasserstoffe wurden als planare Systeme betrachtet, die aus regelmäßigen Sechsecken aufgebaut sind, deren Bindungslänge 1,39 Å beträgt. Die C-2—C-3-Bindung (Abb. 1) des Maleinsäureanhydrids wurde ebenfalls als 1,39 Å lang angesehen. Die Berechnungen führten wir mit denselben Werten der Resonanz- und *Coulomb*-integrale durch, wie in unserer früheren Arbeit<sup>2</sup> angegeben. Der den  $\pi$ -Komplex bildende Kohlenwasserstoff und Maleinsäureanhydrid lagen

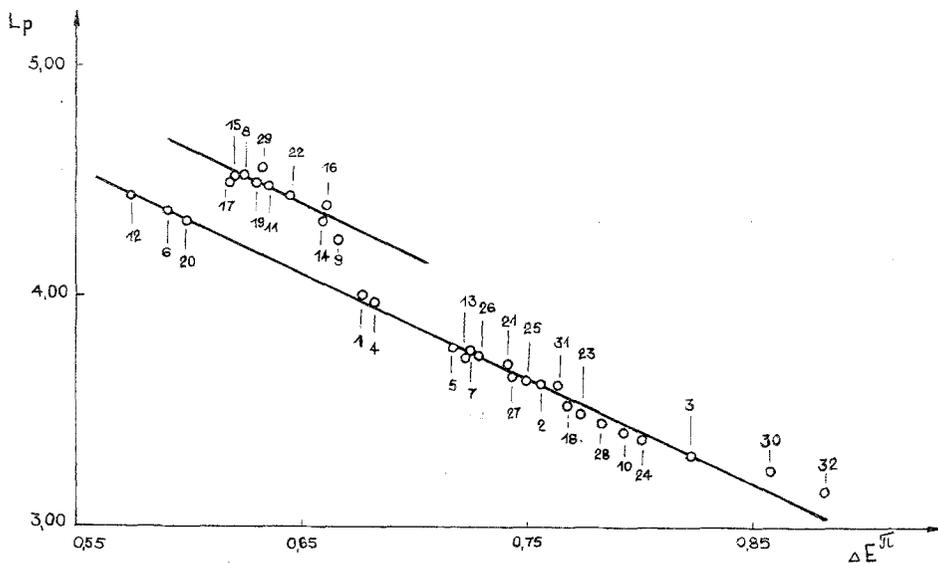


Abb. 3

in zwei parallelen Ebenen, deren Abstand voneinander mit  $R$  bezeichnet wurde. In Abb. 2 ist das Modell des Systems Maleinsäureanhydrid—Naphthalin dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen dem Anhydrid und den Kohlenwasserstoffen wurde nur zwischen den Atomen berücksichtigt, die an der Bildung von Bindungen im Addukt teilnehmen (Atome 1,2 und 3,4; Abb. 1).

Die Abhängigkeit der Resonanzintegrale vom Abstand wurde nach der Formel von *Mulliken*<sup>5</sup> berechnet:

$$\beta = \beta_{12} = \beta_{34} = \beta_0 \frac{S_{12}}{S_0} = \beta_0 \frac{S\sigma\sigma \cos^2 \alpha + S\pi\pi \sin^2 \alpha}{S_0}$$

Hier bedeuten:  $\beta_0$  das Resonanzintegral zweier  $2p$   $\pi$ -AO bei einem Abstand von 1,39 Å,  $S$  das Überlappungsintegral derselben AO und  $\alpha$  den

<sup>5</sup> R. S. Mulliken, J. Physic. Chem. 56, 295 (1952).

Winkel zwischen der Achse der 2 p-AO und der Geraden, die beide Atome verbindet<sup>1</sup>.

Der maximale Wert der Integrale (gegenüber  $R$ ) hängt parametrisch vom Wert der effektiven Ladung der 2 p-AO der Kohlenstoffatome,  $Z_c$ , ab. Wählt man für  $Z_c$  den üblichen Wert von Zener<sup>6</sup>,  $Z_c = 3,18$ , so erhält man den maximalen Wert von  $S$  bei  $R < 1,5 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist sehr gering und, da er dem maximalen Wert von  $|\beta|$  bzw. dem Gleichgewichtsabstand  $R_0$  zwischen den  $\pi$ -Komplex-Komponenten entspricht, physikalisch unglaublich. Aus Mangel an experimentellen Daten über den Gleichgewichtsabstand wurden die Untersuchungen bei verschiedenen Werten von  $Z_c$  innerhalb des Intervalls von  $3,5 \geq Z_c \geq 1,8$  durchgeführt. Da sich die Ergebnisse in allen Fällen nur quantitativ unterscheiden, sind nur die Werte für  $Z_c = 2,38$  ( $R_0 = 1,87 \text{ \AA}$ ) angegeben. In Abb. 2 sind  $S$  und die bei der Wechselwirkung zwischen Benzol und Maleinsäureanhydrid entstehende Delokalisierungsenergie  $\Delta E^\pi$  als Funktion von  $R$  (bei  $Z_c = 2,38$ ) wiedergegeben. Zur Berechnung von  $\Delta E^\pi$  wurde folgende Gleichung benutzt:

$$\Delta E^\pi = E^\pi - E_{C_6H_6}^\pi - E_{C_4H_2O_2}^\pi$$

worin  $E^\pi$  die  $\pi$ -Elektronen-Gesamtenergie des  $\pi$ -Komplexes darstellt. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß dem maximalen Wert von  $S$  bzw.  $|\beta|$  ein Maximum der Delokalisierungsenergie entspricht. Die Energiekurven der Wechselwirkung des Maleinsäureanhydrids mit anderen Kohlenwasserstoffen ergaben analoge Daten.

Es wurde die Wechselwirkung zwischen dem Maleinsäureanhydrid und 14 Kohlenwasserstoffen bei unterschiedlichen Positionen untersucht. In Tab. 1 sind die p-Lokalisierungsenergien (in  $\beta_0$ -Einheiten) und die Delokalisierungsenergien (ebenfalls in  $\beta_0$ -Einheiten) wiedergegeben. In der ersten Spalte sind die Positionen der Kohlenwasserstoffe mit Punkten bezeichnet, für die die p-Lokalisierungsenergien berechnet wurden. In Abb. 3 ist der Zusammenhang zwischen  $\Delta E^\pi$  und  $L_p$  dargestellt. Wie ersichtlich, befinden sich die Punkte auf zwei parallelen Geraden. Die einer höheren Delokalisierungsenergie entsprechende Gerade enthält Punkte, die den Fällen entsprechen, in denen tertiäre Kohlenstoffatome angegriffen werden.

<sup>6</sup> C. Zener, Phys. Rev. **36**, 51 (1930).