

Die Bedeutung von Hammett ρ -Werten bei 1.3-dipolaren Cycloadditionen

Reiner Sustmann

Organisch Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, West Germany

(Received in Germany 17 January 1974; received in UK for publication 11 February 1974)

Die Hammett Beziehung wurde in vielen Fällen erfolgreich bei mechanistischen Untersuchungen angewendet¹. Der ρ -Wert einer Reaktion dient als Maß für ihre Empfindlichkeit gegenüber Substituenteneinflüssen. Auch bei 1.3-dipolaren Cycloadditionen wurde versucht, auf diese Weise Aussagen zum Mechanismus dieser Reaktionen zu gewinnen². Im Rahmen des Modells der Stabilisierung von Partialladungen wurde die Größe des ρ -Wertes als Maß für die Ladungsstabilisierung im Übergangszustand interpretiert. Es läßt sich zeigen, daß die Hammett ρ -Werte diese Anforderungen nicht erfüllen.

Die Reaktivität 1.3-dipolarer Cycloadditionen läßt sich mit dem Modell der HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) - LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Wechselwirkungen systematisch deuten^{3,17}. Am Beispiel der Cycloadditionen des Phenylazids konnte demonstriert werden, daß sich Substituenteneinflüsse auch semiquantitativ erfassen lassen⁴. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von p-Substituenten in Phenylgruppen des 1.3-Dipols bzw. des Dipolarophils ergibt sich hierbei als Konsequenz dieses Reaktivitätsmodells. Leitprinzip ist der jeweilig kleinere HOMO - LUMO Abstand der Reaktionspartner, da er reaktivitätsbestimmend ist. Der Substituenteneinfluß ist dann über die Vergrößerung oder Verkleinerung dieses Abstandes zu erklären.

Die Kinetik der Umsetzung 4-substituierter Phenylazide ($R = OCH_3, CH_3, H, Cl, NO_2$) mit Maleinsäureanhydrid (MSA) ($\rho = -1.1$), N-Phenyl-maleinimid (NPM) ($\rho = -0.8$), Cyclopenten ($\rho = +0.9$), Norbornen ($\rho = +0.88$) und 1-Pyrrolidino-cyclohexen ($\rho = +2.54$) wurde von Huisgen, Szeimies und Moebius⁵ gemessen. Für Norbornen wurden vergleichbare Ergebnisse von Scheiner und Mitarbeitern⁶ erhalten. Die absolute Größe des ρ -Wertes spiegelt die Selektivität des Dipolarophils gegenüber den 1.3-Dipolen wieder. Wie früher gezeigt^{3,4} ist bei

elektronenarmen Olefinen der Abstand $\text{HOMO}_{\text{Azid}} - \text{LUMO}_{\text{Olefin}}$ für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Da dieser wegen der elektronenliefernden Methoxygruppe für 4-Methoxyphenylazid am kleinsten ist, reagiert es am raschesten mit MSA und NPM. Umgekehrt ist die Reaktivität dieser Dipolarophile gegenüber 4-Nitrophenylazid am geringsten. Die höhere Selektivität von MSA verglichen mit NPM ergibt sich aus seiner höheren Elektronenaffinität. Der Ersatz von Sauerstoff im Maleinsäureanhydrid durch den weniger elektronegativen N-Phenylrest bedingt die kleinere Elektronenaffinität für NPM. Abb. 1 verdeutlicht den Zusammenhang. Der negative ρ -Wert zeigt also an, daß die Wechselwirkung des $\text{HOMO}_{\text{Azid}}$ mit dem LUMO des in dieser Untersuchung konstant gehaltenen Reaktionspartners, dem Dipolarophil, dominierend ist.

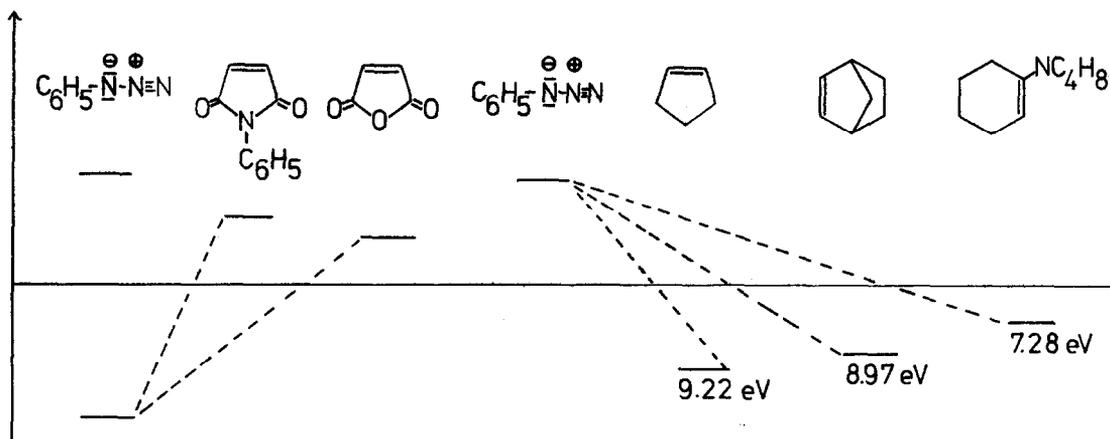


Abb. 1: Dominante HOMO - LUMO Wechselwirkungen für Phenylazid und einige Olefine

Der positive ρ -Wert in den drei anderen Fällen weist andererseits darauf hin, daß die Wechselwirkung $\text{LUMO}_{\text{Dipol}}$ mit dem HOMO des konstanten Reaktionspartners reaktivitätsbestimmend ist. Je niedriger das Ionisationspotential dieser Olefine ist (Abb. 1) ^{7,8}, umso positiver ist der ρ -Wert. Damit liegt im Vorzeichen des ρ -wertes ein Kriterium vor, um die dominierende Wechselwirkung zu ermitteln. Der Absolutwert ist darüberhinaus ein Maß für die Größe der Separation der entsprechenden HOMO - LUMO Energien.

Diese Interpretation läßt sich auch auf die Cycloadditionen des Diphenyl-

nitrilimins ($\rho = + 0.80$)⁹ und des C-Phenyl-N-Methylnitrons ($\rho = + 0.77$)¹⁰ anwenden. Der positive ρ -Wert zeigt an, daß der Abstand des HOMO des 1.3-Dipols vom LUMO des Olefins für die Umsetzung reaktivitätsbestimmend ist. Für die Addition von Diazomethan an substituierte Styrole ($\rho = + 0.90$)¹¹ gilt entsprechendes.

In der Literatur wird ein Fall berichtet¹², - die Cycloaddition 4-substituierter Phenylacetylene an 3.5-Dichlor-2.4.6-trimethyl-benzonitriloxid -, wo sowohl 4-N.N-Dimethylaminophenylacetylen als auch 4-Chlorphenylacetylen rascher reagieren als das unsubstituierte Alkin. Hieraus folgt eine nichtlineare Hammett-Beziehung. Damit dieses Verhalten beobachtet werden kann, müssen die HOMO - LUMO Abstände von 3.5-Dichlor-2.4.6-trimethyl-benzonitriloxid und des unsubstituierten Phenylacetylen gleich oder zumindest sehr ähnlich sein³. Gleichzeitig ergibt sich hieraus, daß der Einfluß des einzelnen Substituenten nur sehr klein sein kann. Für die Cycloadditionen von Benzonitriloxid an 4-substituierte Phenylacetylene¹³ und -Styrole¹⁴ sowie für die von 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid an 4-substituierte Styrole¹⁵ gilt ähnliches. Für ein substituiertes Azomethinimin wird ein vergleichbarer Fall erwähnt².

Es gibt auch Beispiele, bei denen die 4-Substitution von Styrol einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt¹⁶. Wenn die Geschwindigkeit einer Cycloaddition durch Einführen eines Substituenten kaum verändert wird, dann bedeutet dies, daß der die Reaktivität bestimmende HOMO - LUMO Abstand groß ist. Eine durch Substitution bedingte kleine Änderung dieses Abstandes macht sich dann auf die Reaktivität wenig bemerkbar.

Zusammenfassend kann man feststellen: Die Reaktivitäten der 1.3-Dipole bzw. Dipolarophile gegenüber im Phenylring substituierten Reaktionspartnern folgen zwanglos aus dem HOMO - LUMO Modell und sind mit dem Mehrzentrencharakter der Reaktion in Übereinstimmung.

Literatur

1. E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1964
2. R. Huisgen, Angew. Chem. 75,742(1963); Angew. Chem. Int. Edit. 2,565(1963)

3. R. Sustmann, Tetrahedron Letters 1971,2717
4. R. Sustmann u. H. Trill, Angew. Chem. 84,887(1972); Angew. Int. Edit. 11, 838(1972)
5. R. Huisgen, G. Szeimies u. L. Moebius, Chem. Ber. 100,2492(1967)
6. P. Scheiner, J. H. Schomaker, S. Denning, W. J. Libbey u. G. P. Nowack, J. Amer. Chem. Soc. 87,306(1965)
7. P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Helv. chim. acta, 52,1745(1969)
8. H. Trill, Diplomarbeit Universität Münster 1972
9. A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey u. E. Spindler, Chem. Ber. 100,1292(1967)
10. R. Huisgen, H. Seidl u. I. Brüning, Chem. Ber. 102,1102(1969)
11. P. K. Kadaba u. T. F. Colturi, J. Heterocyc. Chem. 6,829(1969)
12. P. Beltrame, P. Sartirana u. C. Vintani, J. Chem. Soc. B 1971,814
13. A. Dondoni, Tetrahedron Letters 1967,2397
14. K. Bast, M. Christl, R. Huisgen u. W. Mack, Chem. Ber. 106,3312(1973)
15. A. Battaglia u. A. Dondoni, Ric. Sci. 38,201(1968)
16. R. Huisgen u. H. Gotthardt, Chem. Ber. 101,1059(1968)
17. K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier u. J. K. George, J. Amer. Chem. Soc. 95,7287(1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts u. L. J. Luskus, ebenda 95,7301(1973)