

# WASSERSTOFF-ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN NICHTBENZOIDER AROMATEN—VI\*

## DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DER NICHTÄQUIVALENTEN POSITIONEN DES INDOLIZINS GEGENÜBER ELEKTROPHILEN SUBSTITUTIONEN

W. ENGEWALD, M. MÜHLSTÄDT und C. WEISS  
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 1 September 1970; Received in the UK for publication 10 September 1970)

**Zusammenfassung**—Die relativen Reaktivitäten der nichtgleichberechtigten Positionen des Indolizins werden mit Hilfe des elektrophilen H-D-Austausches gemessen. Die Austauschgeschwindigkeiten werden den Resultaten von HMO-, SC-HMO- und SCF-Rechnungen gegenübergestellt. Während die  $\pi$ -Elektronendichten die experimentelle Reaktivitätssequenz ( $3 > 1 \gg 2 > 5 \approx 7 > 6 > 8$ ) recht gut wiedergeben, führen die Atomlokalisierungsenergien zu falschen Voraussagen. Dieser Befund wird im Rahmen einer Störungstheorie der chemischen Reaktivität von Klopman diskutiert.

**Abstract**—The relative reactivities of the nonequivalent positions of indolizine are measured by electrophilic hydrogen exchange. The exchange rates are compared with the results of HMO, SC-HMO and SCF calculations. The  $\pi$ -electron densities correlate with the experimental reactivity order ( $3 > 1 \gg 2 > 5 \approx 7 > 6 > 8$ ), on the other hand the localisation energies lead to incorrect predictions. This discrepancy is discussed in terms of the perturbation theory of chemical reactivity developed by Klopman.

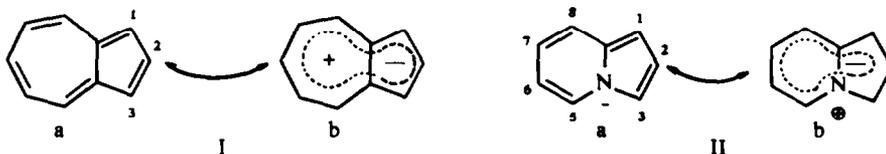
### 1. Problemstellung

DIE zunehmende Vielfalt semiempirischer quantenchemischer Rechenverfahren erfordert exaktere Kenntnisse über die Leistungsfähigkeit und die Grenzen der gegenwärtig zur Verfügung stehenden, sich hinsichtlich der impliziten Näherungen und des notwendigen Rechenaufwandes unterscheidenden Ansätze sowie der dazugehörigen Parametersätze. Das gilt ganz besonders für die Anwendbarkeit dieser Verfahren auf das Problem der chemischen Reaktionsfähigkeit organischer Moleküle. Es sind daher quantitative experimentelle Daten über die relativen Reaktivitäten von Gruppen strukturverwandter Verbindungen und vor allem der als Modellverbindungen besonders geeigneten nichtbenzoiden Aromaten und Heterocyclen von aktuellem Interesse.

Zur Messung der Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen gegenüber elektrophilen Angriffen bieten sich die säurekatalysierten Wasserstoff-Isotopenaustauschreaktionen an.<sup>1,2</sup> In den vorangegangenen Arbeiten<sup>3-5</sup> wurden mit Hilfe dieser Methode die relativen Reaktivitäten der 1- bzw. 3-Stellung des Azulens I und seiner Substitutionsprodukte sowie einiger Pseudoazulene bestimmt und mit den Ergebnissen von HMO-Rechnungen verglichen. Die übrigen Positionen in I erwiesen sich dagegen bisher als zu reaktionsträge, um mit messbarer Geschwindigkeit einen elektrophilen H-D-Austausch eingehen zu können.<sup>6</sup> Bei der Suche nach weiteren

\* 5. Mitteilung: Literaturzitat 5.

Testmolekülen mit einer möglichst grossen Zahl nichtäquivalenter Wasserstoffatome stiessen wir auf das dem Azulen nahestehende Indolizin II. MO-Berechnungen verschiedener Autoren<sup>7-10</sup> zeigen übereinstimmend an, dass in diesem  $\pi$ -Überschussheteroaromaten der Elektronenüberschuss des Fünfringes nicht wie in I vom annelierten Ring, sondern nahezu vollständig vom Stickstoffatom bestritten wird (Sammelstruktur I Ib). Es war daher zu erwarten, dass in II die Austauschgeschwindig-



keiten aller Wasserstoffatome deutlich höher und damit der Messung leichter zugänglich sein sollten als in I. Tatsächlich fanden wir, dass II bereits unter aussergewöhnlich milden Reaktionsbedingungen ( $D_2O$ /Dioxan,  $50^\circ$ ) in 1- und 3-Stellung deuteriert wird.<sup>11</sup> Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, die Reaktionsfähigkeit der übrigen Positionen des Indolizins experimentell und MO-theoretisch zu studieren.

Elektrophile Substitutionsreaktionen des Indolizins wurden bisher ausschliesslich in den Positionen höchster  $\pi$ -Elektronendichte 3 und 1 beobachtet.<sup>12-14</sup> Als schwache Basen bilden die Indolizine mit starken Säuren Salze, die Protonierung erfolgt dabei nach UV- und NMR-Messungen verschiedener Autoren ebenfalls vorzugsweise in 3-Stellung.<sup>15-18</sup>

## 2. Messverfahren und -ergebnisse

Die für die kinetischen H-D-Austauschversuche angewandte Ampullentechnik, die Herkunft und Reinigung der verwendeten Substanzen und die Bestimmung des Deuteriumgehaltes nach der Mikroschwimmermethode wurden in unserer Mitteilung<sup>11</sup> beschrieben. Jeweils 1.5 mMol Indolizin wurden mit 1.35 ml 0.04 n  $D_2SO_4$  und 4.05 ml Dioxan in Ampullen auf  $200^\circ$  erhitzt. Zur Wiedergewinnung des Indolizins wurden die homogenen Reaktionsmischungen mit Petroläther extrahiert und das Rohprodukt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum sublimiert. Die Ausbeute lag bei 50–70%; Nebenreaktionen wurden erst nach extrem langen Reaktionszeiten beobachtet.

Aus der Abhängigkeit des Deuteriumgehaltes von der Reaktionszeit (Abb. 1) geht hervor, dass der sehr schnelle Austausch der Wasserstoffatome 1 und 3 von einer langsamen Deuterierung weiterer Positionen überlagert wird. So wurde nach einer Reaktionszeit von 1400 Stunden eine Austauschzahl von 4.0 Grammatomen D/Mol gemessen. Durch Erhöhung der Säurekonzentration wurde die Reaktion zwar deutlich beschleunigt, es kam dann jedoch in verstärktem Masse zu irreversiblen Nebenreaktionen (Bildung von  $H_2S$  und unlöslichen Oxidationsprodukten des Indolizins).

Der D-Gehalt in den nichtgleichberechtigten Positionen des regenerierten Indolizins konnte aus den bei 100 MHz in 1-molarer  $CCl_4$ -Lösung mit TMS als innerem Standard auf einem Varian-HA-100-Spektrometer aufgenommenen PMR-Spektren auf der Grundlage der in<sup>19</sup> getroffenen Signalzuordnung ermittelt werden. Aus Abb 2, in dem das PMR-Spektrum einer 600 Stunden lang deuterierten Probe dem des undeuterierten Indolizins gegenübergestellt ist, wird deutlich, wie verschieden schnell

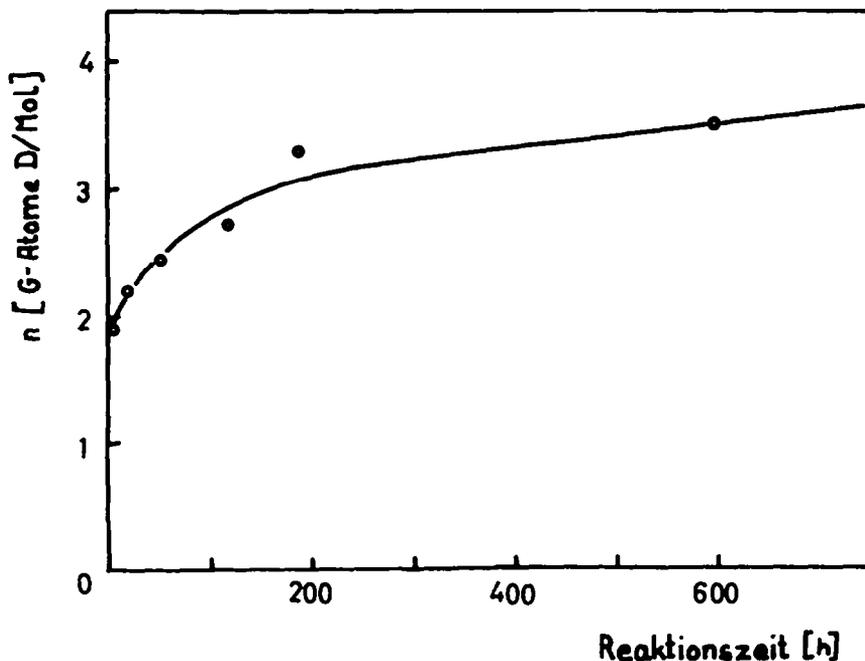


Abb 1. Der Deuteriumgehalt im Indolizin als Funktion der Reaktionszeit.

die einzelnen Positionen substituiert werden: H-2 und H-3 sind bis zum Gleichgewichtswert, H-5 und H-7 zu etwa 2/3 umgesetzt, während H-6 nur eine geringe und H-8 gar keine Abnahme zeigen. Obwohl im undeuterten Indolizin die Signale für die Protonen 1 und 6 zusammenfallen, ist im unteren Spektrum diese Signalgruppe im wesentlichen dem H-6 zuzuschreiben, da H-1 ebenfalls bis zum Gleichgewichtswert ausgetauscht ist.<sup>11</sup> Aus den integrierten Signalfächern kann daher der D-Gehalt  $n_r$  jeder Position nach der Formel (1) berechnet werden.

$$n_r = \frac{I_{rv} - I_{rd}}{I_{rv}} \quad (1)$$

Hier ist  $I_{rv}$  die auf  $I_8 = 1$  normierte Signalintensität des Protons  $r$  im undeuterten Indolizin und  $I_{rd}$  die auf  $I_8 = 1$  normierte Signalintensität des Protons  $r$  in der deuterierten Probe. Jedes Spektrum wurde 4–6 mal integriert und der Mittelwert verwendet. Ein Vergleich der aus den Intensitätsverhältnissen gewonnenen D-Konzentrationen mit den durch Verbrennung erhaltenen Werten zeigt, dass selbst nach einer Reaktionszeit von 1400 h das H-Atom 8 nicht messbar am Austausch teilgenommen haben kann. Die Normierung der Intensitäten auf  $I_8 = 1$ , die zur Reduzierung der durch unterschiedliche Aufnahmebedingungen und partielle Überlappung der Signale hervorgerufenen Fehler vorgenommen wurde, sollte daher zulässig sein. Aus der nach verschiedenen Reaktionszeiten gemessenen Deuteriumverteilung im Molekül resultiert, dass die Austauschreaktion der H-Atome 2, 5, 6 und 7 dem Zeitgesetz erster Ordnung (2) gehorcht.

$$k \cdot t = -\ln(1 - n_r/n_\infty) \quad (2)$$

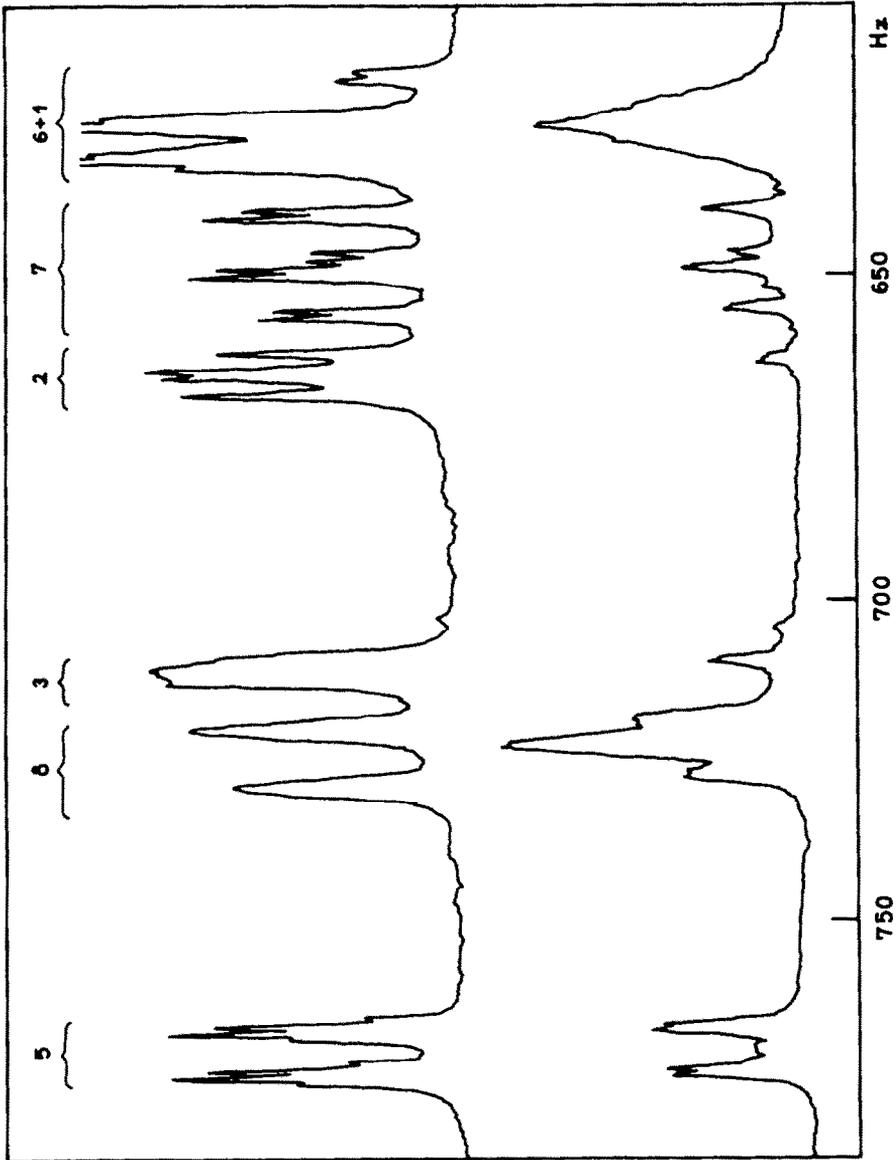


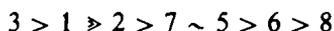
ABB 2. PMR-Spektren des Indolizins und einer partiell deuterierten Probe (unten).

Dabei bedeutet  $k$  die spezifische Geschwindigkeitskonstante,  $t$  die Reaktionszeit und  $n_\infty$  die Gleichgewichts-Austauschzahl. Die nach (2) berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1. DIE SPEZIFISCHEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN AUSTAUSCH DER NICHTÄQUIVALENTEN H-ATOME DES INDOLIZINS MIT 0.04 N  $D_2SO_4$ /DIOXAN BEI 200°

H-Atom	$k$ [sec <sup>-1</sup> ]
1-3	$> 5 \cdot 10^{-2}$
2	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
5	$(4.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$
6	$(6.7 \pm 1.5) \cdot 10^{-8}$
7	$(6.0 \pm 1.7) \cdot 10^{-7}$
8	$< 10^{-8}$

Die  $k$ -Werte für H-1 und H-3 konnten unter diesen Bedingungen nicht gemessen werden, weil bereits nach einer Minute deren Gleichgewichtswert  $n_\infty$  erreicht war. Für diese Positionen ist daher in Tabelle 1 nur ein unterer Grenzwert angegeben. Die in<sup>11</sup> zunächst nur aus Analogiegründen postulierte höhere Reaktionsfähigkeit der dem Brückenstickstoff benachbarten 3-Stellung konnten wir ebenfalls mit Hilfe der PMR-Spektren einiger deuterierter Indolizinproben bestätigen. So betrug nach einstündiger Umsetzung mit  $D_2O$ /Dioxan bei 50° die Intensität des  $H_3$ -Signals nur ca 1/3, die des  $H_1$ -Signals dagegen noch fast 80% der Intensität der übrigen Protonen. Die daraus erhaltenen spezifischen Austauschkonstanten stimmen sehr gut mit den aus der Zerlegung der komplexen Kinetik ermittelten<sup>11</sup> überein. Damit erhalten wir für sämtliche nichtäquivalenten Positionen des Indolizins folgende Reaktivitätssequenz:



Durch die Einführung einer Methylgruppe in die 2-Stellung des Moleküls wird der Austausch aller H-Atome merklich beschleunigt. Das berechtigt ebenso wie die beobachtete Säurekatalyse zu dem Schluss, dass unsere Austauschreaktion nach dem Mechanismus einer elektrophilen Substitution verläuft. Die als elektrophile Agens fungierenden Deuterium-Ionen dürften dabei am freien Indolizinmolekül angreifen, da die in geringer Menge vorhandene konjugierte Säure des Indolizins\* viel langsamer reagieren sollte als die freie Base. Dafür spricht auch die Orientierung im Sechsring von II. Im Gegensatz zu unserer Reaktivitätssequenz müssten nämlich im 3-H-Indoliziniumkation entsprechend der in substituierten Pyridiniumsalzen gefundenen *m*-Orientierung bevorzugt die H-Atome 6 und 8 reagieren.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte auch beim Azulen und beim Indol eine über die Positionen 1 und 3 hinausgehende Deuterierung beobachtet werden. Während im Azulen auch nach längeren Reaktionszeiten nur die 2-Stellung mit messbarer Geschwindigkeit ( $k_2 = 4.3 \cdot 10^{-8}$  sec<sup>-1</sup>) deuteriert wird, nehmen im Indol auch die H-Atome des Sechsrings an der Reaktion teil.

\* Es lässt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht abschätzen, dass in der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur knapp 3.6% des eingesetzten Indolizins als Kation vorliegen, während noch 0.01% der ursprünglichen Wasserstoffionen frei in Lösung sind.

### 3. Quantenchemische Reaktivitätsbetrachtungen

*Rechenverfahren und Reaktivitätsindizes.* Zur Beurteilung der Reaktionsfähigkeit konjugierter Systeme wurden in der Literatur mehrere aus MO-Rechnungen hervorgehende Grössen vorgeschlagen, die verschiedenen Modellen für den Übergangszustand entsprechen.<sup>20-23</sup> Nach Dewar<sup>24</sup> ist vom Standpunkt der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten als Reaktivitätsindex nur die Lokalisierungsenergie, d.h. die  $\pi$ -Energiedifferenz zwischen dem ungestörten Molekül und dem als metastabiles Zwischenprodukt postulierten  $\sigma$ -Komplex mit  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom begründet.

$$L = E_{\pi(\text{ArH})} - E_{\pi(\sigma\text{-Komplex})} \quad (3)$$

Klopman<sup>25-27</sup> wies jedoch kürzlich auf Grund einer beide Reaktionspartner einschliessenden Störungsrechnung nach, dass in bestimmten Fällen durchaus auch die  $\pi$ -Elektronendichte die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen kann.

In dieser Arbeit wurden zur Reaktivitätsabschätzung sowohl die  $\pi$ -Elektronendichten als auch die Lokalisierungsenergien herangezogen. Die Berechnungen erfolgten nach verschiedenen Varianten der LCAO-MO- $\pi$ -Näherung, wobei der Rechenaufwand ausgehend vom HMO-Ansatz schrittweise gesteigert wurde.

In den HMO-Rechnungen<sup>20a</sup> wurden wie üblich alle Resonanzintegrale zwischen gebundenen C-Atomen gleich  $\beta_0$  und alle Kohlenstoff-Coulombintegrale gleich  $\alpha_0$  gesetzt. Die Resonanzintegrale zwischen nichtgebundenen Atomen sowie die Überlappungsintegrale  $S_{rs}$  ( $r \neq s$ ) wurden vernachlässigt. Der Einfluss des Stickstoffatoms wurde mit Hilfe der Korrekturbeziehungen (4) und (5) erfasst.<sup>20b</sup>

$$\alpha_N = \alpha_0 + h_N \beta_0 \quad (4)$$

$$\beta_{CN} = k_{CN} \beta_0 \quad (5)$$

Die SC-HMO-Techniken gestatten es, im Rahmen des HMO-Formalismus eine Abhängigkeit der Coulombintegrale von den  $\pi$ -Elektronendichten bzw. der Resonanzintegrale von den Bindungsordnungen zu berücksichtigen, und stellen daher eine erste Näherung zur Einführung von Elektronenwechselwirkungstermen dar (Literaturübersicht<sup>28, 29</sup>). Wir zogen für unsere Untersuchungen das  $\omega$ -Verfahren nach Wheland und Mann<sup>30</sup> bzw. das  $\omega'$ -Verfahren nach Kuhn<sup>31</sup> und Streitwieser<sup>45</sup> (Iterationsbeziehung (6)), die SC $_F$ -Methode von Coulson und Golebiewski<sup>32</sup> (7) sowie deren Kombinationen heran; zur Beschleunigung der Konvergenz ( $(q_r^{i+1} - q_r^i) < 0.002$ ) wurde das Verfahren der arithmetischen Mittelung nach Ettinger<sup>33</sup> angewandt. Die prinzipielle Brauchbarkeit der genannten SC-HMO-Ansätze auch für Heterocyklen wurde von Heidrich und Scholz<sup>34-36</sup> eingehend diskutiert.

$$\alpha_r^{i+1} = \alpha_r + \omega(Z_r - q_r^i) \beta_0 + \sum_s \omega'(Z_s - q_s^i) \beta_0 \quad (6)$$

$$\beta_{rs}^{i+1} = \beta_0 \exp [ax(p_{rs}^i - 0.667)] \quad (7)$$

Hier bedeuten:  $q_r^i$  die  $\pi$ -Elektronendichte am Atom  $r$  nach der  $i$ -ten Iteration,  
 $Z_r$  die Zahl der vom Atom  $r$  an das  $\pi$ -System abgegebenen Elektronen,  
 $p_{rs}^i$  die Bindungsordnung zwischen  $r$  und  $s$  nach der  $i$ -ten Iteration und  
 $\omega, \omega', a, x$  empirische Iterationsparameter.

Die SCF-Rechnungen führten wir in der Näherung von Pariser, Parr<sup>37</sup> und Pople<sup>38</sup> durch; die zur Berechnung der Elemente der F-Matrix (8) und (9) notwendigen Integrale  $I_r, \gamma_{rs}$  und  $\beta_{rs}$  wurden wie üblich empirisch gewählt.<sup>39</sup> Die Zweizentrenintegrale  $\gamma_{rs}$  wurden nach Nishimoto und Mataga<sup>43</sup> angenähert, für die Berechnung der Atomabstände griffen wir wegen des Fehlens experimenteller Daten auf eine idealisierte Geometrie, bestehend aus einem regelmässigen Fünf- und Sechseck mit konstanten Bindungslängen  $R_{CC} = R_{CN} = 1.4 \text{ \AA}$  zurück. Die Gesamtenergien wurden unter Berücksichtigung der Kernabstossungsterme berechnet.<sup>24, 39</sup>

$$F_{rr} = I_r + \frac{1}{2} q_r \gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} (q_s - Z_s) \gamma_{rs} \quad (8)$$

$$F_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} p_{rs} \gamma_{rs} \quad (9)$$

Die HMO- und SC-HMO-Rechnungen erfolgten unter Benutzung des Programms von Heidrich und Schöne (Programmdokumentation Quantenchemie der DDR D5) an einem ZRA 1, die PPP-Rechnungen nach einer modifizierten Version des Programms von Bloor und Gilson (QCPE 71.2) an einer CDC 1604 A.

**Die  $\pi$ -Elektronendichten.** In Tabelle 2 sind die unter Verwendung von Literaturparametern nach den verschiedenen Näherungen berechneten  $\pi$ -Elektronendichten der nichtäquivalenten Positionen des Indolizins zusammengestellt. Ausserdem wurden zum Vergleich die von Black, Brown und Heffernan<sup>46</sup> mit Hilfe des

TABELLE 2. DIE  $\pi$ -ELEKTRONENDICHTEN DER NICHTÄQUIVALENTEN POSITIONEN DES INDOLIZINS NACH VERSCHIEDENEN VARIANTEN DER LCAO-MO- $\pi$ -NÄHERUNG

Position	A	B	C	D	E	F
1	1.195	1.152	1.091	1.040	1.090	1.084
2	1.095	1.096	1.070	1.014	1.043	1.056
3	1.128	1.056	1.037	1.117	1.105	1.092
4	1.519	1.644	1.739	1.685	1.662	1.649
5	0.943	0.957	0.985	1.085	1.027	1.025
6	1.056	1.057	1.031	0.957	1.014	1.020
7	1.015	1.005	1.011	1.051	1.016	1.019
8	1.026	1.016	1.009	0.947	0.989	1.000
9	1.024	1.018	1.027	1.105	1.054	1.055
Reaktivitätssequenz	1 3 2 6 8 7 5	1 2 3 6 8 7 5	1 2 3 6 7 8 5	3 5 7 1 2 6 8	3 1 2 5 7 6 8	3 1 2 5 6 7 8
Dipolmoment	3.45	2.66	1.74	0.96	1.61	[D]

A: HMO,  $h_N = 1.5$ ,  $k_{CN} = 1.0$ .<sup>20b</sup>

B: SC $_{\beta}$ -HMO,  $a = 0.18$ ,  $x = 4.0$ .<sup>49</sup>

C: SC $_{\alpha, \beta}$ -HMO,  $a = 0.18$ ,  $x = 4.0$ ,  $\omega = 1.4$ ,  $\omega' = 0.44$

D: SC $_{\alpha, \beta}$ -HMO,  $a = 0.18$ ,  $x = 4.0$ ,  $\omega = 1.4$ ,  $\omega' = 0.93$ .<sup>45</sup>

E: SCF,  $I_C = -11.16$  eV,  $I_N = -28.53$  eV,  $\gamma_{CC} = 11.13$  eV,  $\gamma_{NN} = 16.57$  eV,<sup>40</sup>  $\beta_{CC} = -2.388$  eV,<sup>41</sup>  
 $\beta_{CN} = -2.300$  eV.<sup>42</sup>

F: VESCF.<sup>46</sup>

VESCF-Verfahrens erhaltene Ladungsverteilung in die Tabelle aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass weder die HMO- noch die SC-HMO- $\pi$ -Elektronendichten mit der experimentellen Reaktivitätssequenz übereinstimmen. Die für das HMO-Verfahren (A) charakteristische Überbetonung der Ladungsseparation wird durch die Anwendung der  $p_{rs}$ - $\beta_{rs}$ -Beziehung (7) (B) und besonders durch die Kombination dieser SC $_{\beta}$ -Technik mit dem  $\omega$ -Verfahren (C) zwar beträchtlich gemildert, die Reihenfolge der Elektronendichten bleibt jedoch praktisch unverändert. Die Einbeziehung der Nachbarladungen (D) mit dem von Streitwieser<sup>45</sup> vorgeschlagenen Wert  $\omega' = 0.93$  vergrößert die Ladungstrennung wieder, wobei vor allem die offensichtliche Überschätzung der Elektronendichten in den dem Stickstoff benachbarten Positionen 3, 5 und 9 hervorsteht. Zu einer realistischeren  $\pi$ -Elektronenverteilung scheint dagegen die SCF- bzw. VESCF-Behandlung des Indolizinmoleküls zu führen. Neben den vernünftigen  $\pi$ -Dipolmomenten ( $\mu_{exp.} = 1.30$  D in Benzol<sup>47</sup>)

spricht dafür besonders die klare logarithmisch-lineare Beziehung zwischen den Austauschgeschwindigkeiten der nichtgleichberechtigten Wasserstoffatome und den SCF- $\pi$ -Elektronendichten (Abb. 3).

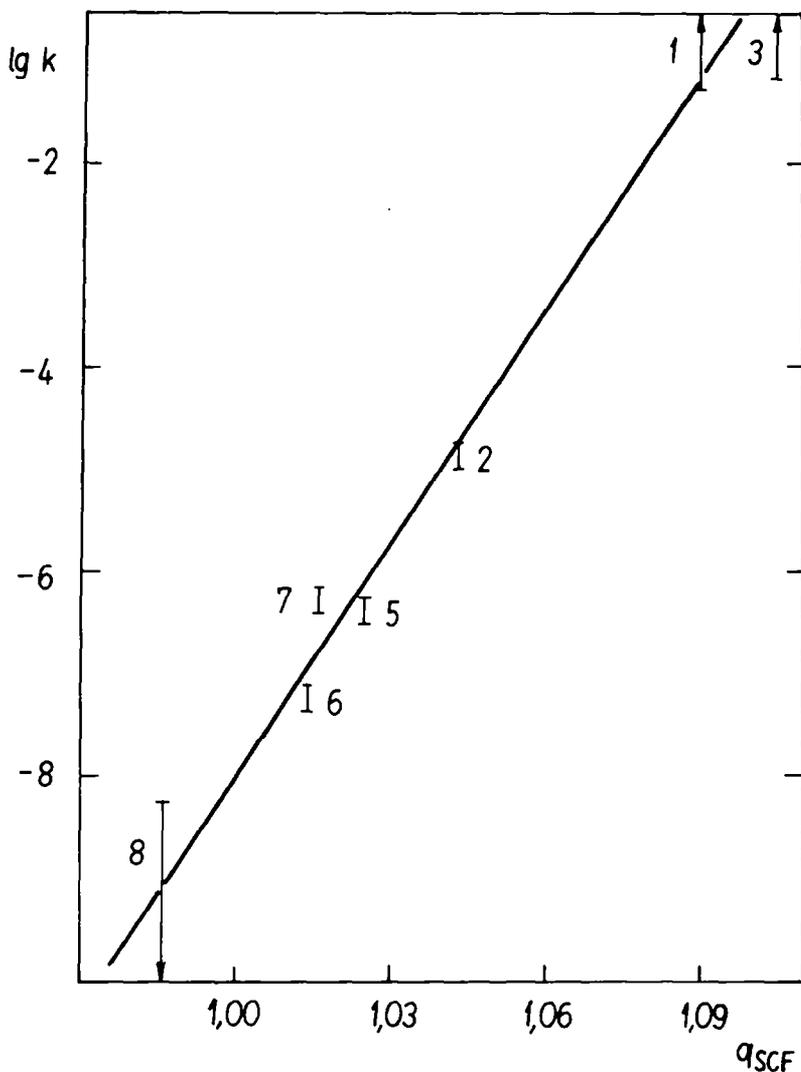


ABB 3. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den SCF- $\pi$ -Elektronendichten.

Um zu prüfen, ob das Versagen der Einelektronenverfahren auf prinzipielle Gründe oder aber auf eine ungünstige Wahl der Heteroatomkorrekturglieder bzw. der Iterationsparameter zurückzuführen ist, haben wir eine systematische Variation dieser Größen vorgenommen. Aus Abb. 4 geht hervor, dass mit sinnvollen Werten für  $h_N$  und  $k_{CN}$  im Rahmen der HMO-Näherung ohne zusätzliche Annahmen selbst eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nicht zu erreichen ist. Zu bemerkenswerten Veränderungen in der Ladungsverteilung führt dagegen

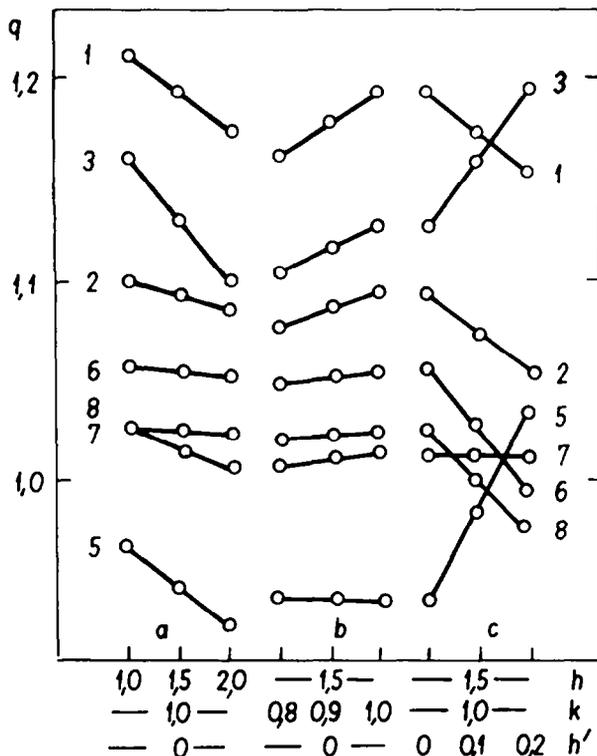


ABB 4. Der Einfluss der Heteroatom-Korrekturglieder  $h_N$  (a),  $k_{CN}$  (b) und  $h'_{C(N)}$  (c) auf die  $\pi$ -Elektronendichten im Indolizin.

die Verwendung induktiver Hilfsparameter (AIP<sup>20b</sup>) für die dem Stickstoff benachbarten C-Atome (10). Abb. 4c zeigt, dass mit  $h'_{C(N)} = 0.1$ ,  $h_N = 0.15$  eine Elektronenverteilung resultiert, die qualitativ sehr gut mit den Ergebnissen der SCF-Rechnung übereinstimmt.\*

$$\alpha_{C(N)} = \alpha_U + h'_{C(N)}\beta_U \quad (10)$$

Die Variation der Iterationsparameter  $\omega$  und  $\omega'$  nahmen wir unter Beibehaltung des von Kuhn<sup>31</sup> aus einem elektrostatischen Modell abgeleiteten Verhältnisses  $\omega' = 2/3 \omega$  sowie der von Golebiewski<sup>49</sup> für die SC <sub>$\beta$</sub> -Methode erprobten Parameter  $a = 0.18$  und  $x = 4.0$  vor. Für die Heteroatomkorrekturen verwendeten wir die üblichen Werte  $h_N = 1.5$  und  $k_{CN} = 1.0$ . Aus Abb. 5 geht hervor, dass die Elektronenverteilung in II sehr empfindlich auf eine Veränderung der  $\omega$ -Parameter reagiert. Etwa bei  $\omega = 0.7$  und  $\omega' = 0.52$  durchläuft die ursprünglich viel zu starke Ladungstrennung ein deutliches Minimum; die mit diesem Parametersatz erhaltenen  $\pi$ -Elektronendichten stimmen quantitativ mit den Ergebnissen der SCF-Rechnung

\* Die Berechtigung der gelegentlich umstrittenen AIP-Technik für  $\pi$ -Elektronenüberschussverbindungen wurde in letzter Zeit von verschiedenen Autoren an Hand der SCF-Matrix mit der Gleichsinnigkeit der  $\sigma$ -induktiven und der Kernfeldeffekte begründet.<sup>36, 48</sup>

überein und liefern daher eine ähnlich brauchbare Reaktivitätsprognose. Dieser Befund bestätigt einen Vorschlag von Scholz und Heidrich,<sup>36</sup> nach dem die von Streitwieser<sup>45</sup> empfohlenen Iterationsparameter für Verbindungen, in denen grössere Ladungstrennungen auftreten, einer Modifizierung bedürfen.

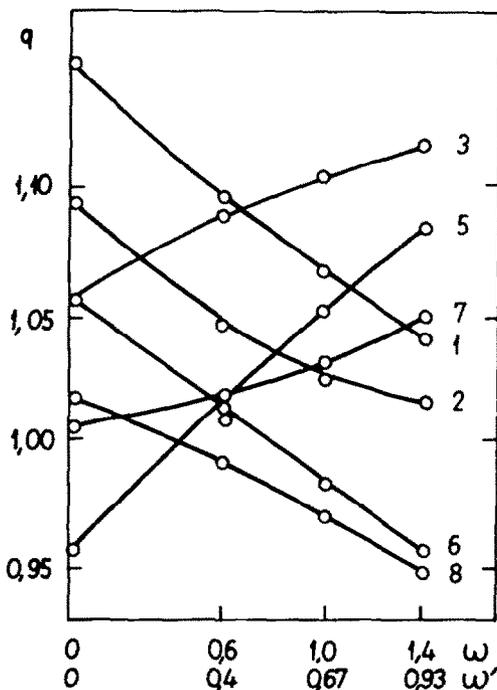
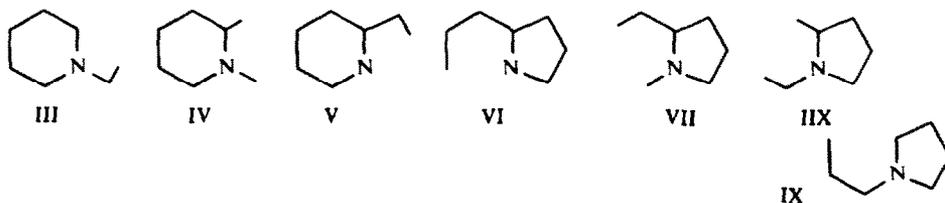


ABB 5. Die Variation der Iterationsparameter  $\omega$  und  $\omega'$ .

**Die Atomlokalisierungsenergien.** Die nach den verschiedenen Verfahren berechneten Atomlokalisierungsenergien, d.h. die  $\pi$ -Energiedifferenzen zwischen II und den isomeren Indoliziniumkationen III–IX stimmen weder untereinander noch mit der experimentellen Reaktivitätsfolge überein, unabhängig davon, ob in den HMO- bzw. SC-HMO-Rechnungen für die Heteroatomkorrekturen und Iterationsparameter Literaturdaten oder die an den Elektronendichten optimierten Werte (s.o.) verwendet wurden.



Dieses negative Resultat kann, soweit es sich um die Einelektronenverfahren handelt, möglicherweise auf unzulässige Vereinfachungen bei der Berechnung der Gesamt- $\pi$ -energien (Vernachlässigung der Elektronen- und Kernwechselwirkungen im HMO-

Ansatz, Fragwürdigkeit der Summierung über Orbitalenergien in den SC-HMO-Methoden) zurückgeführt werden. Schwerwiegender erscheint uns dagegen, dass auch die SCF-Lokalisierungsenergien zu einer falschen Reaktivitätssequenz führen (Tabelle 3). Dieser Befund lässt zwei Alternativen offen: entweder unterscheiden sich die während der Reaktion in den nichtgleichberechtigten Positionen auftretenden und in der  $\pi$ -Näherung nicht erfassten Änderungen der  $\sigma$ -Energien, der nichtbindenden Wechselwirkungen und der Solvatationsenergien drastisch voneinander, oder

TABELLE 3. DIE SCF-LOKALISIERUNGSENERGIEN DER NICHTGLEICHBERECHTIGTEN POSITIONEN DES INDOLIZINS

Position	$L_E$ [eV]	$L_E + \Delta E_{\text{Solv.}}$ [eV]
1	22.87	20.13
2	24.39	21.43
3	22.42	20.06
5	22.78	20.46
6	24.89	20.93
7	23.59	21.02
8	23.92	20.83
Reaktivitätssequenz	3 5 1 7 8 2 6	3 1 5 8 6 7 2

aber der  $\sigma$ -Komplex stellt grundsätzlich ein schlechtes Modell für den Übergangszustand unserer Reaktion dar. Im ersten Falle wäre die beobachtete Korrelation mit den  $\pi$ -Elektronendichten nur zufällig, im zweiten wäre ein "früher" Übergangszustand im Brownschen<sup>21</sup> Sinne denkbar, für den die Elektronendichte einen geeigneten Reaktivitätsindex darstellt.

Zur nachträglichen Berücksichtigung von Solvatationseffekten wurden verschiedene Ansätze<sup>50-52</sup> vorgeschlagen, die alle auf die Born-sche Punktladungsformel<sup>53</sup> zurückgehen. Für SCF-Rechnungen am geeignetsten erscheint uns die Beziehung von Jano:<sup>52</sup>

$$-E_{\text{Solv.}} = \frac{1}{2}(1 - 1/D) \left[ \sum_r Q_r^2 \gamma_{rr} + 2 \sum_{r < s} Q_r Q_s \gamma_{rs} \right] \quad (11)$$

Hier ist  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $Q_r$  und  $Q_s$  die Nettoladungen an den Atomen  $r$  und  $s$  und  $\gamma_{rr}$  bzw.  $\gamma_{rs}$  die Elektronenwechselwirkungsintegrale des PPP-Verfahrens. Tabelle 3 zeigt indessen, dass auch der Einschluss von  $\Delta E_{\text{Solv.}}$  nach Gleichung (11) mit  $D \gg 1$  die theoretische Reaktivitätsfolge nicht verbessert.

Die Energiebeiträge nichtbindender Wechselwirkungen sowie der Einflüsse von Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen können entweder im Rahmen der  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung durch nachträgliche auf klassischen Vorstellungen beruhenden Korrekturen<sup>54</sup> oder aber mit Hilfe von Allvalenzelektronenrechnungen erfasst werden. EHT-Berechnungen<sup>55</sup> der isomeren Indoliziniumkationen mit und ohne Einschluss der interatomaren Madelung-Energien<sup>56</sup> ergaben jedoch ebenfalls verkehrte Stabilitätsabstufungen.<sup>57</sup> Dieses Resultat deutet darauf hin, dass der Übergangszustand für die säurekatalysierte Deuterierung des Indolizins wenig Ähnlichkeit mit einem  $\sigma$ -Komplex besitzt. Ein Argument hierfür liefert die von Klopman<sup>27</sup> entwickelte Störungstheorie der chemischen Reaktivität.

Danach werden die Faktoren, die für die Reihenfolge der relativen Reaktivitäten verantwortlich sind, von der wechselseitigen Störung der MO's beider Agentien gesteuert. Wenn nämlich die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) des nukleophilen Partners und dem niedrigsten freien Orbital (LFMO) des elektrophilen Angreifers gross genug ist, um einen merklichen Ladungsübergang zu verhindern, ist die Störungsenergie auf die Coulomb-Wechselwirkung der Ladungen beschränkt und

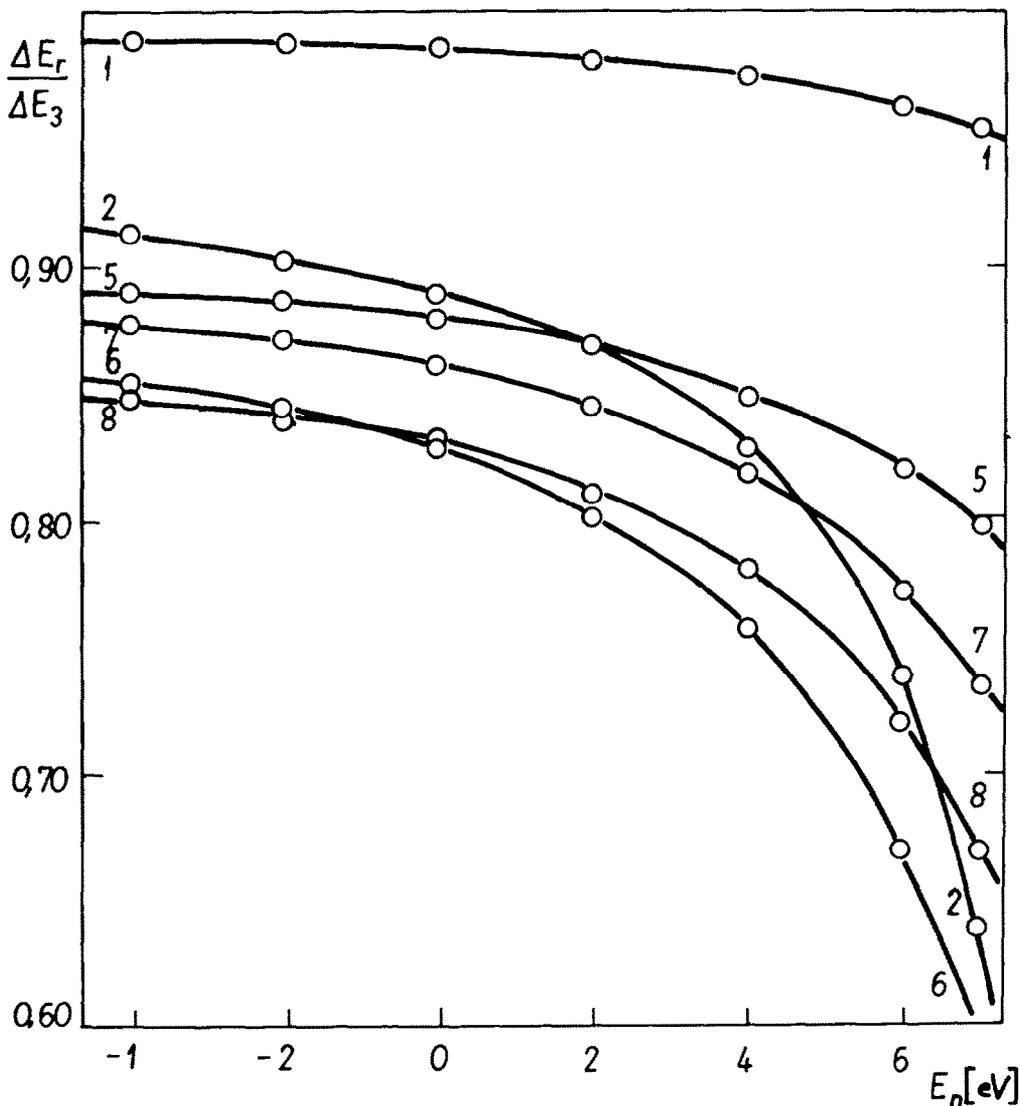


Abb 6. Die Abhängigkeit der Reaktivitätssequenz von der Energie des LFMO des elektrophilen Angreifers.

die Reaktionsfähigkeit wird durch die Elektronendichte bestimmt. Andererseits tritt bei nahezu entarteten Grenzorbitalen ein starker Ladungsübergang und die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Reaktionspartnern ein. In diesem Fall wird die Grenzelektronendichte zum bestimmenden Reaktivitäts-

index. Diese Theorie ergänzt das Pearsonsche Konzept der harten und weichen Lewissäuren und -basen<sup>58</sup> und gestattet den bereits mehrfach beobachteten bisher aber nur unzulänglich erklärten Wechsel der Orientierung beim Übergang von einem Agenz zum anderen zu interpretieren.

Wir haben versucht, die Reaktivitätssequenz im Indolizin ausgehend von dessen SCF-Eigenwerten  $E_m$  und -vektoren  $c_r^m$  in Abhängigkeit von der Energie  $E_n$  des LFMO des elektrophilen Partners nach der Klopman'schen Beziehung (12) abzuschätzen ( $c_r^n$ ,  $\beta = \text{konst.}$ ).

$$\Delta E = \sum_{\text{bes.}}^m \frac{2(c_r^m)^2 (c_s^n)^2 \beta^2}{E_m - E_n} \quad (12)$$

Abb. 6 zeigt, dass tatsächlich für harte Agentien ( $E_n < -2 \text{ eV}$ ) die  $\pi$ -Elektronendichte die Reaktivität kontrollieren sollte, während mit zunehmender Weichheit des Angreifers, d.h. mit wachsender Annäherung zwischen dessen LFMO und dem HOMO des Indolizins eine Reihe von Vertauschungen auftritt. Mit sehr weichen Agentien ist eine Reaktivitätssequenz zu erwarten, die der der Lokalisierungsenergien sehr ähnlich ist. Da das Proton eine Mittelstellung zwischen den harten und weichen Lewissäuren einnimmt,<sup>27</sup> schliesst dieses Ergebnis einen frühen Übergangszustand mit geringer Bindungsbildung zwischen den Reaktionspartnern nicht aus. Eine endgültige Entscheidung kann jedoch erst nach weiteren Untersuchungen getroffen werden.

*Danksagung*—Herrn Dozent Dr. M. Scholz und Herrn Dr. D. Heidrich danken wir für die vielfachen Hinweise und Diskussionen, besonders zur Leistungsfähigkeit der SC-HMO-Methoden. Frau Dr. I. Paerisch, Sektion Physik der KMU Leipzig, sind wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Frau A. Sonntag für experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> A. I. Schatenstein, *Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1963)
- <sup>2</sup> C. Parkanyi, Z. Dolejsk und R. Zahradnik, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **33**, 1211 (1968)
- <sup>3</sup> C. Weiss, W. Engewald und H. Müller, *Tetrahedron* **22**, 825 (1966)
- <sup>4</sup> C. Weiss und D. Schönfeld, *Ibid.* **22**, 2511 (1966)
- <sup>5</sup> W. Engewald, M. Scholz und C. Weiss, *Z. Chem.* in Druck
- <sup>6</sup> W. Treibs, A. Schmidt, A. Rudolph und H.-J. Schneider, *Z. physik. Chem. Leipzig* **214**, 358 (1960)
- <sup>7</sup> H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 87 (1947)
- <sup>8</sup> K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata und H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **22**, 1433 (1954)
- <sup>9</sup> A. Galbraith, T. Small, R. A. Barnes und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 453 (1961)
- <sup>10</sup> V. Galasso und G. De Alti, *Tetrahedron* **25**, 2259 (1969)
- <sup>11</sup> W. Engewald, C. Weiss und M. Mühlstädt, *Isotopenpraxis* **4**, 326 (1968)
- <sup>12</sup> E. T. Borrows und D. O. Holland, *Chem. Revs.* **42**, 611 (1948)
- <sup>13</sup> W. L. Mosby, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms*. Interscience, New York (1961)
- <sup>14</sup> E. T. Borrows, D. O. Holland und J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1077 (1946)
- <sup>15</sup> M. Fraser, A. Melera, B. B. Molloy und D. H. Reid, *Ibid.*, 3288 (1962)
- <sup>16</sup> M. Fraser, S. McKenzie und D. H. Reid, *Ibid.*, B 44 (1966)
- <sup>17</sup> W. L. F. Armarego, *Ibid.*, 4226 (1964)
- <sup>18</sup> W. L. F. Armarego, *Ibid.*, B 191 (1966)
- <sup>19</sup> P. J. Black, M. L. Heffernan, L. M. Jackman, Q. N. Porter und G. R. Underwood, *Austral. J. Chem.* **17**, 1128 (1964)

- <sup>20</sup> A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. \* : S. 33, <sup>b</sup> : S. 117. Wiley, New York (1961)
- <sup>21</sup> R. D. Brown, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg. P.-O. Löwdin und B. Pullman) S. 485. Academic Press, New York (1964)
- <sup>22</sup> K. Fukui, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg. P.-O. Löwdin und B. Pullman) S. 513. Academic Press, New York (1964)
- <sup>23</sup> H. Greenwood und R. McWeeny, *Advances in Physical Organic Chemistry* (Hrsg. V. Gold) Bd. 4, S. 73. Academic Press, London (1966)
- <sup>24</sup> M. J. S. Dewar und C. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4414 (1965)
- <sup>25</sup> R. F. Hudson und G. Klopman, *Tetrahedron Letters* No. 12, 1103 (1967)
- <sup>26</sup> G. Klopman und R. F. Hudson, *Theoret. Chim. Acta* **8**, 165 (1967)
- <sup>27</sup> G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968)
- <sup>28</sup> M. Scholz und D. Heidrich, *Z. Chem.* **9**, 41 (1969)
- <sup>29</sup> D. Heidrich und M. Scholz, *Ibid.* **9**, 87 (1969)
- <sup>30</sup> G. W. Wheland und D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **17**, 264 (1949)
- <sup>31</sup> H. Kuhn, *Tetrahedron* **19**, Suppl. **2**, 88, 389, 437 (1963)
- <sup>32</sup> C. A. Coulson und A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1310 (1961)
- <sup>33</sup> R. Ettinger, *Tetrahedron* **20**, 1579 (1964)
- <sup>34</sup> M. Scholz und D. Heidrich, *Mh. Chem.* **98**, 254 (1967)
- <sup>35</sup> D. Heidrich und M. Scholz, *Ibid.* **98**, 264 (1967)
- <sup>36</sup> M. Scholz und D. Heidrich, *Ibid.* **99**, 588 (1968)
- <sup>37</sup> R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953)
- <sup>38</sup> J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
- <sup>39</sup> M. Klessinger, *Fortschr. Chem. Forschung* **9**, 354 (1968)
- <sup>40</sup> M. J. S. Dewar und Toshifumi Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 796 (1969)
- <sup>41</sup> R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953)
- <sup>42</sup> M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta* **5**, 236, 251 (1966)
- <sup>43</sup> K. Nishimoto und N. Mataga, *Z. physik. Chem. Frankfurt* **12**, 335; **13**, 140 (1957)
- <sup>44</sup> A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4123 (1960)
- <sup>45</sup> A. Streitwieser, A. Heller und M. Feldmann, *J. Phys. Chem.* **68**, 1224 (1964)
- <sup>46</sup> P. J. Black, R. D. Brown und M. L. Heffernan, *Austr. J. Chem.* **20**, 1325 (1967)
- <sup>47</sup> W. Engewald und M. Scholz, unveröffentlichte Ergebnisse
- <sup>48</sup> D. R. Land und F. L. Pilar, *Theoret. Chim. Acta* **8**, 161 (1967)
- <sup>49</sup> A. Golebiewski und J. Nowakowski, *Acta Phys. Polon.* **25**, 647 (1964)
- <sup>50</sup> G. J. Hoijtink, E. De Boer, P. H. van der Mey und W. P. Wyland, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 487 (1965)
- <sup>51</sup> R. M. Hedges und F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.* **28**, 950 (1958)
- <sup>52</sup> J. Jano, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 103 (1965)
- <sup>53</sup> M. Born, *Z. Phys.* **1**, 45 (1920)
- <sup>54</sup> G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3397 (1968)
- <sup>55</sup> R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1937 (1963); **40**, 2745, 2474 (1964)
- <sup>56</sup> P. Schuster, *Mh. Chem.* **100**, 1033 (1969)
- <sup>57</sup> D. Heidrich und C. Weiss, in Vorbereitung
- <sup>58</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963)