

## ZUR THEORIE DES ELEKTROPHILEN ANGRIFFS

W. GRÜNDLER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Halle/Saale, German Democratic Republic

(Received in Germany 19 December 1980)

**Zusammenfassung**—Die Methode der signifikanten Elektronenstrukturen wird zur Beschreibung der lokalisierten Zwischenzustände des elektrophilen Angriffs auf  $\pi$ -Elektronensysteme von Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen angewendet. Aus berechneten Stabilisierungsenergien der lokalisierten Zustände wird die Reaktivitätsreihenfolge der Angriffsstellen abgeleitet. Die Aussagen stimmen mit HMO-Resultaten und mit den experimentellen Befunden überein.

**Abstract**—The method of significant electron structures is applied for the description of localized intermediate states of electrophilic attack to  $\pi$ -electron systems of hydrocarbons and heterocycles. The order of reactivity of the positions of attack is derived from calculated stabilization energies of the localized states. The predictions are in general agreement with HMO results and with experimental findings.

Zur Beschreibung von  $\pi$ -Elektronensystemen wurde die Methode der signifikanten Elektronenstrukturen angegeben,<sup>1</sup> nach der die Wellenfunktion als Summe von Konfigurationen dargestellt wird, die aus Atomorbitalen  $\varphi = \chi_r$  und aus Zweizentren-Bindungsorbitalen  $\varphi = (1/\sqrt{2})(\chi_s + \chi_t)$  aufgebaut sind. Für vollständige Spinpaarung entspricht jede Konfiguration einer Grenzformel der Mesomerielehre mit Bindungselektronenpaaren und freien Elektronenpaaren. Die Konfigurationen sind nicht-orthogonal. Ihr Anteil an der Beschreibung des Grundzustandes wird aus dem Gleichungssystem  $(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0$  mit  $\det(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S}) = 0$  bestimmt, wobei für Konfigurationen  $\Phi_i, \Phi_j$  mit abgeschlossenen Schalen in Hückel-Näherung die Matrixelemente  $H_{ij}$  und  $S_{ij}$  durch  $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = 2S_{ij} \text{spur} [\mathbf{h}^{(ij)} (\mathbf{s}^{(ij)})^{-1}]$  und  $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = (\det \mathbf{s}^{(ij)})^2$  gegeben sind, mit  $\mathbf{h}^{(ij)} = \langle \varphi^{(i)} | \hat{h} | \varphi^{(j)} \rangle$  und  $\mathbf{s}^{(ij)} = \langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(j)} \rangle$ . Für  $S_{ij} = 0$  ist stets auch  $H_{ij} = 0$ . Die Wechselwirkung der Konfigurationen  $\Phi_i$  und  $\Phi_j$  führt dann zu einem Energiegewinn, wenn die Grösse  $V_{ij} = H_{ij} - H_{ii}S_{ij}$ , mit  $H_{ii} \leq H_{jj}$ , von Null verschieden ist.  $V_{ij}$  und  $S_{ij}$  hängen nur von dem Teil des Elektronensystems ab, der in beiden Konfigurationen verschieden ist. Mit zunehmender Zahl unterschiedlicher Orbitale nehmen  $V_{ij}$  und  $S_{ij}$  schnell sehr kleine Werte an. Daher sind nur weitgehend reduzierbare Wechselwirkungen der Konfigurationen wesentlich.

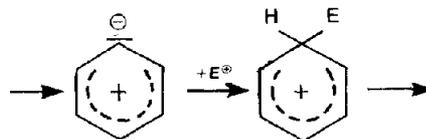
Die Anwendung der Methode mit den Näherungen des Hückel-Modells zeigt, dass im Gegensatz zur VB-Methode die Stabilität neutraler<sup>2</sup> und geladener cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme<sup>3</sup> richtig wiedergegeben wird.

Im folgenden wird mit dieser Methode die Stabilität von Carbeniumionen untersucht, die als Zwischenzustände bei einem elektrophilen Angriff auf  $\pi$ -Elektronensysteme durchlaufen werden.

### 1. Beschreibung des Modells

Als Zwischenstufe eines elektrophilen Angriffs auf ein  $\pi$ -Elektronensystem, der entweder als Substitution oder als Addition endet, wird die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes mit dem elektrophilen Agens angenommen,<sup>4</sup> dessen Entstehung die Lokalisierung eines Elektronenpaares des

$\pi$ -Elektronensystems vorausgeht:



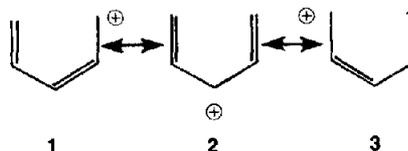
Als Mass für den Energieaufwand, der zur Bildung des lokalisierten Zustandes erforderlich ist, wird innerhalb der HMO-Methode die Kation-Lokalisierungsenergie<sup>4,5</sup> bzw. die Reaktivitätszahl<sup>6</sup> verwendet.

Bei einer Beschreibung durch signifikante Elektronenstrukturen können dem Ausgangszustand und dem lokalisierten Zustand Elektronenstrukturen zugeordnet werden, deren Überlagerung zu einer Mesomerieenergie  $\Delta E_A$  bzw.  $\Delta E_L$  führt, und die Lokalisierungsenergie ist

$$E_L - E_A = (E_L^0 + \Delta E_L) - (E_A^0 + \Delta E_A),$$

wobei  $E_A^0$  und  $E_L^0$  die Energie der Grundstrukturen für den Ausgangs- und den Übergangszustand bedeuten. Für unterschiedliche Angriffsorte eines  $\pi$ -Elektronensystems besitzt nur  $\Delta E_L$  unterschiedliche Werte, daher kann diese Grösse, welche die Mesomerieenergie des lokalisierten Zustandes darstellt, als Masszahl für dessen relative Stabilität dienen. Einem durch Mesomerie wesentlich stabilisierten Zustand und damit niedriger Aktivierungsenergie entsprechen grosse Werte von  $\Delta E_L$ .

Das mesomere System im lokalisierten Zustand von Benzen entspricht dem Pentadienyl-Kation mit den energiegünstigen Grenzstrukturen



Macht man die vereinfachende Annahme, dass alle Strukturen die gleiche Energie haben und mit gleichem Gewicht an der Beschreibung beteiligt sind, so ist

$$\Delta E_L = (2\sum V_{ij}) / (M + 2\sum S_{ij})$$

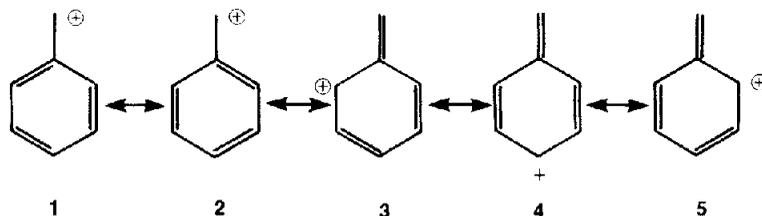
M bezeichnet die Zahl der beteiligten Strukturen, und die Summation erfolgt über alle Wechselwirkungen zwischen ihnen. Da  $V_{ij}$  und  $S_{ij}$  allein durch die Strukturelemente (Orbitale) bestimmt werden, die in beiden Strukturen (Konfigurationen) unterschiedlich sind, reduziert sich, z.B. die Wechselwirkung zwischen den oben angegebenen Strukturen 1 und 2 oder 2 und 3 auf diejenige zwischen den beiden Strukturen des Allyl-Kations



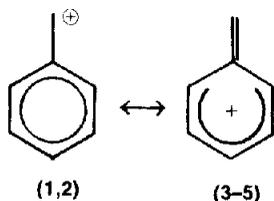
während zwischen 1 und 3 eine nichtreduzierbare Wechselwirkung vorliegt.

In der Skala des Hückel-Modells  $\alpha \rightarrow 0, \beta \rightarrow 1$  besitzen die hauptsächlichsten Wechselwirkungen, die bei Carbeniumionen auftreten, die in Tabelle 1 angegebenen Wechselwirkungsgrößen V und S. Die wesentlichen Beiträge zur Mesomerieenergie  $\Delta E_L$  leisten die Allylkation- (Typ A) und die Benzen-analogen Wechselwirkungen (Typ B), auf deren Berücksichtigung man sich oft beschränken kann.

Um nicht alle auftretenden Grenzstrukturen einzeln wiedergeben zu müssen, wird eine Kurzschreibweise verwendet, die sich bekannter symbolischer Hilfsmittel bedient (Tabelle 2). Die Symbole bezeichnen die Beteiligung der entsprechenden Grenzstrukturen an der Beschreibung des Systems, ohne eine Aussage über deren Gewicht zu implizieren. Das können sowohl Strukturen sein, deren Wechselwirkung mit Energiegewinn verbunden ist, als auch solche, auf die das nicht zutrifft (z.B. 5 und 6 in Tabelle 2). Dieser Gebrauch der Symbole stellt also lediglich eine Präzisierung ihrer Bedeutung in Fällen dar, in denen sie ohnehin in Strukturformeln verwendet werden. Die fünf Grenzstrukturen des Benzylkations



sind nach dieser Vorschrift in den verkürzten Strukturen



enthalten. Die Zusammenfassung zu der verkürzten Schreibweise kann im allgemeinen Fall auf mehr als eine Art geschehen, ihre Erweiterung zu dem vollständigen Satz von Grenzstrukturen ist aber eindeutig. Der voll-

Tabelle 1. Wechselwirkungsgrößen

		V	S
(A)		1/2	1/4
(B)		3/8	1/16
(C)		1/4	1/16
(D)		1/8	1/16
(E)		1/8	1/16
(F)		1/8	1/64

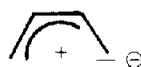
ständige Satz ist erforderlich, um Zahl und Art der auftretenden Wechselwirkungen zu erkennen.

## 2. $\pi$ -Elektronensysteme von Kohlenwasserstoffen

Die einzelnen Positionen der  $\pi$ -Elektronensysteme von Polyenen werden im ersten Schritt von Additionsreaktionen in unterschiedlichem Masse elektrophil angegriffen, während kondensierte Sechsringsysteme bevorzugter Gegenstand der Untersuchung elektrophiler Substitutionsreaktionen sind.

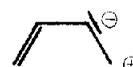
Für das  $\pi$ -Elektronensystem von Butadien treten bei Lokalisierung eines Elektronenpaares in 1(4)-Position zwei Grenzstrukturen gleicher Energie mit einer Wechselwirkung vom Typ A ( $V = 1/2, S = 1/4$ ) auf, während bei Lokalisierung in 2(3)-Position nur eine energiegünstige Grenzstruktur vorhanden ist.

1(4)-Position



$$(\Delta E_L = 2/5)$$

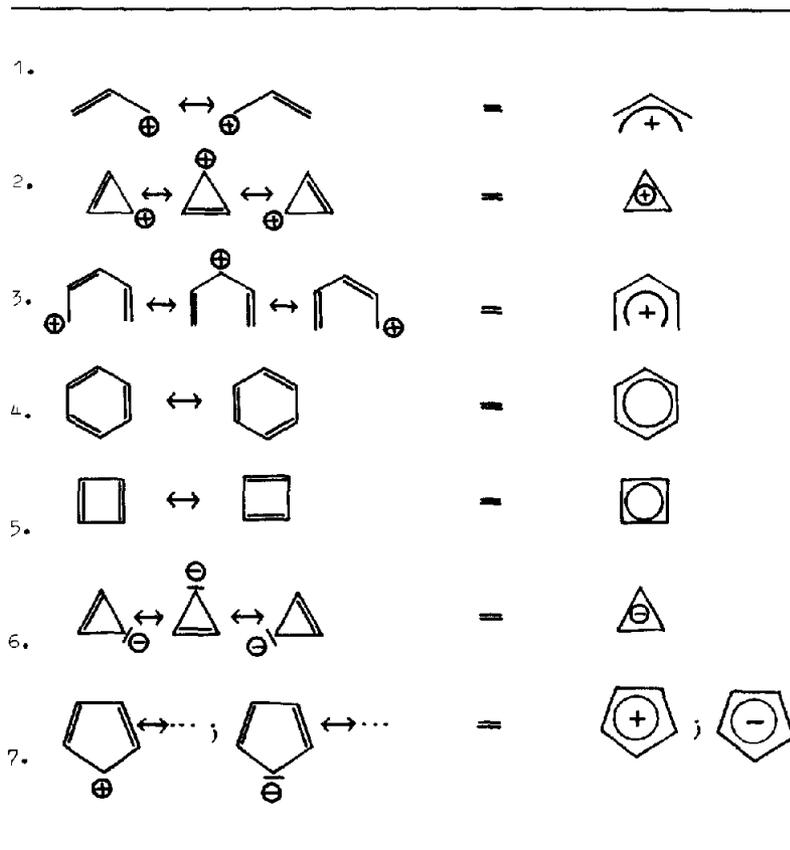
2(3)-Position



$$\Delta E_L = 0$$

Die im ersten Fall von Null verschiedene

Tabelle 2. Kurzschreibweise für mesomere Grenzformeln



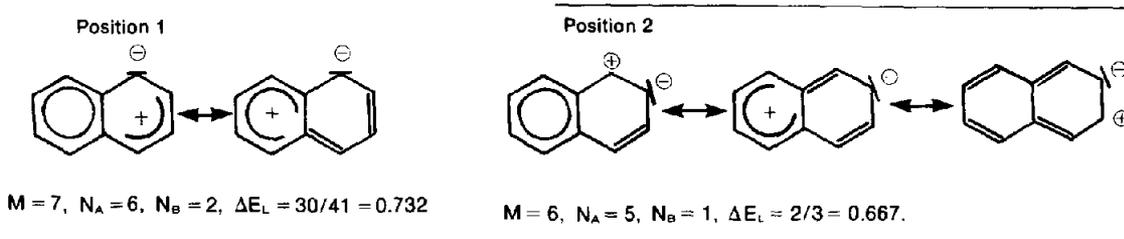
Stabilisierungsenergie des lokalisierten Zustandes (Mesomerieenergie) zeigt an, dass die Positionen 1 und 4 leichter elektrophil angegriffen werden.

Beim elektrophilen Angriff auf die Positionen 1 und 2 in Naphthalen können das Carbeniumion 7 bzw. 6 energiegiinstige Strukturen angegeben werden

$N_A$  und  $N_B$  bezeichnen die Zahl der zwischen ihnen auftretenden Allylkation-analogen (Typ A) bzw. Benzen-analogen Wechselwirkungen (Type B). Mit den aus Tabelle 1 zu entnehmenden Wechselwirkungsgrößen erhält man die Mesomerieenergien  $\Delta E_L$ , welche den bevorzugten Angriff auf die Position 1 wiedergeben.

In Tabelle 3 sind für repräsentative Kohlenwasser-

mit der Aussage von HMO-Kation-Lokalisierungsenergien<sup>8</sup> überein. Zwar geht eine grössere Stabilisierungsenergie oft mit einer grösseren Zahl M von Strukturen einher, der entscheidende Faktor ist jedoch die Zahl energiegiinstiger Wechselwirkungen ( $N_A$ ,  $N_B$ ), die in der Regel mit der Zahl der Strukturen zunimmt. Das Zusammenwirken beider Faktoren zeigt sich z.B. beim Vergleich der Positionen 1 und 2 in Biphenylen. Trotz geringerer Zahl von Typ A-Wechselwirkungen in Position 2 entscheidet die geringere Zahl von Strukturen für diese Position. Die Aufeinanderfolge der Positionen von Phenanthren zeigt, dass auch feinere Unterschiede wiedergegeben werden.



stoffe die Stabilisierungsenergien der lokalisierten Zustände angegeben, wobei nur Wechselwirkungen der Typen A und B berücksichtigt wurden. Die gefundenen Reihenfolgen elektrophiler Angreifbarkeit, Anthracen  $9 > 1 > 2$ , Phenanthren  $9 > 1 > 3,4 > 2$ , Biphenyl  $o,p > m$ , Biphenylen  $2 > 1$ , Styren  $\beta > o,p > m > \alpha$  stimmen sowohl mit den experimentellen Erfahrungen<sup>7</sup> als auch

### 3. $\pi$ -Elektronensysteme von Heterocyclen

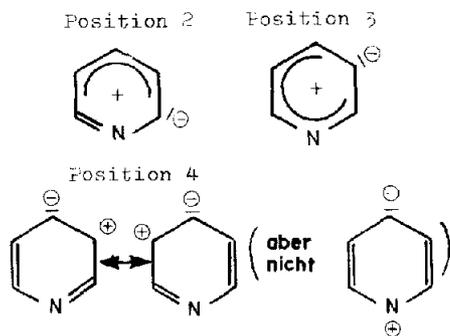
Die beim elektrophilen Angriff and Heterocyclen auftretenden lokalisierten Zustände können in gleicher Weise behandelt werden, wenn man nur im Sinne des Hückel-Modells für die Coulomb-integrale der Heteroatomorbitale geeignete Werte wählt, die hier zu  $\alpha_N = \alpha_S = 1$ ,  $\alpha_O = 2$  angenommen werden. Die Beteiligung der

Tabelle 3. Stabilisierung von Carbenium-Zwischenzuständen

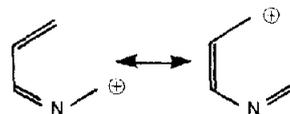
Molekül	Position	M	N <sub>A</sub>	N <sub>B</sub>	$\Delta E_L$
Benzen		3	2	-	0,5
Naphthalen	1	7	6	2	0,732
	2	6	5	1	0,667
Anthracen	1	12	11	5	0,874
	2	10	9	3	0,756
	9	16	16	10	0,931
Phenanthren	1	13	12	6	0,835
	2	11	10	4	0,788
	3, 4	12	11	5	0,814
	9	13	12	7	0,868
Biphenyl	o, p	9	8	3	0,766
	m	6	4	3	0,746
Biphenylen	1	11	10	3	0,748
	2	10	9	3	0,756
Styren	$\alpha$	2	-	1	0,353
	$\beta$	5	4	1	0,667
	o, p	4	3	-	0,545
	m	3	2	-	0,500

Heteroatome bewirkt, dass von den Grundstrukturen der entsprechenden Homosysteme nur einige energie günstig sind, die dann allein betrachtet werden und denen gleiches Gewicht gegeben wird. Gibt es nur eine energie günstige Struktur, so können weitere Strukturen durch eine Störungsrechnung zugemischt werden. Die Energieänderung ist dann  $\Delta E = \sum_i V_{ii}^2 / (H_{ii} - H_{ii})$ . Während die Nichtorthogonalitätsintegrale S in diesem Modell ohnehin für Heterosysteme und die entsprechenden Homosysteme gleich sind, genügt es oft, als Wechselwirkungsgrößen V die der Homosysteme zu verwenden; V kann aber ebenso für die Heteroparameter nach den allgemeinen Formeln berechnet werden. Im folgenden werden Beispiele für beide Behandlungsweisen gegeben.

Für die drei unterschiedlichen Positionen im lokalisierten Zwischenzustand des elektrophilen Angriffs an Pyridin treten die folgenden energie günstigen Strukturen auf.



Zwischen den Strukturen für die Positionen 3 bzw. 4 tritt z.B. als Wechselwirkung unter Beteiligung eines Stickstofforbitals auf:



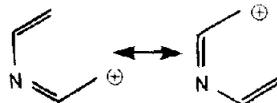
Aus den zur Berechnung von V benötigten Matrizen

$$s^{-1} = 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \text{ und } h = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 + \alpha_N/2 & \end{pmatrix}$$

folgt  $S = 1/16$  und  $V = 1/4 + \alpha_N/16$ . Ebenso erhält man für



$$S = 1/4, \quad V = 1/2 + \alpha_N/4$$



$$S = 1/16, \quad V = 1/4 - \alpha_N/16.$$

Mit  $\Delta E_L(2) = 0.400$ ,  $\Delta E_L(3) = 0.758$  und  $\Delta E_L(4) = 0.176$  folgt die Abstufung der elektrophilen Angreifbarkeit  $3 > 2 > 4$ . Mit den Wechselwirkungsgrößen des entsprechenden Homomodells erhält man mit  $\Delta E_L = 0.400$ ; 0.606; 0.235 die gleiche Reihenfolge.

In Pyrimidin treten nur in Position 5 mehrere Strukturen auf, deren Wechselwirkung also zu der Reihenfolge  $5 > 2,4$  führt. Für Pyridazin erhält man auf diesem Wege die Aussage  $3 > 4$ . Den  $\pi$ -Elektronensystemen von Pyrrol und Thiophen entspricht das gleiche Modell. Man erhält hier in den Positionen 2 und 3 nur eine Grundstruktur. Zumischung der nächstgünstigen Strukturen

durch eine Störungsrechnung führt—ebenso wie für Furan—zu der Reihenfolge 2 > 3.

Für grössere heterocyclische Systeme ist die Verwendung der Wechselwirkungsgrössen des entsprechenden homocyclischen Systems meist ausreichend. Berücksichtigt man wieder nur Allylkation- und Benzen-analoge Wechselwirkungen, so erhält man für einige repräsentative Heterocyden die in Tabelle 4 angegebenen Resultate. Die prognostizierte Reihenfolge elektrophiler Angreifbarkeit ist danach für Chinolin 8 > 3,5,6 > 7 > 2 > 4, Isochinolin 4,5 > 1,3,7,8 > 6, und für Cumaron 2 > 4,6 > 5,7 > 5.

Für Indol ist in homocyclischer Näherung für die energie günstigen Strukturen die grösste auftretende Wechselwirkung neben der Benzen-analogen Wechselwirkung vom Typ



Position 3 nimmt eine Sonderstellung ein, da sie zu zwei energiegünstigen Strukturen führt, während die Differenzierung zwischen den übrigen Strukturen durch Zumischung der nächstgünstigen Strukturen erfolgen muss, in denen das Stickstofforbital ein Elektronenpaar enthält. Daraus resultiert die Reihenfolge 3 > 2 > 5 > 4,6,7.

Die experimentell gefundenen bevorzugten Angriffspositionen bei Heterocyclen<sup>7</sup> (Position 3 in Pyridin,

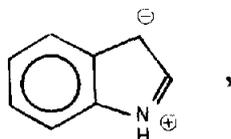


Tabelle 4. Stabilisierung der lokalisierten Zustände von Heterocyclen

Molekül	Position	$\bar{n}$	$N_A$	$N_B$	$\Delta \bar{E}_L$
Chinolin	2	4	3	—	0,545
	3, 6	6	5	1	0,667
	4	5	2	1	0,449
	5	6	4	2	0,667
	7	5	3	1	0,566
Isochinolin	8	7	6	2	0,732
	1, 3	5	4	1	0,667
	4, 5	7	6	2	0,732
	6	5	3	1	0,566
	7	6	5	1	0,667
Cumaron	8	6	4	2	0,667
	2	6	4	1	0,585
	3	4	—	2	0,353
	4, 6	5	3	—	0,462
	5, 7	4	2	—	0,460

2 in Pyrrol, Thiophen und Furan, 8 vor 5 in Chinolin, 5 in Isochinolin, 3 vor 2 in Indol, 2 in Cumaron) werden richtig wiedergegeben.

#### 4. Schlussfolgerungen

Die Berechnung der Stabilisierungsenergie des lokalisierten Zustandes gestattet es, für Kohlenwasserstoffe die günstigsten Positionen für einen elektrophilen Angriff richtig zu prognostizieren. Die Ergebnisse sind von ähnlicher Aussagekraft wie die Schlussfolgerungen der HMO-Methode aus Kation-Lokalisierungsenergien.<sup>8</sup> Dabei genügen zur qualitativen Beurteilung oft schon einfache Kriterien, wie die Zahl der Allylkation-analogen und der Benzen-analogen Wechselwirkungen. Mit der gebotenen Vorsicht kann als Regel dienen, dass lokalisierte Zustände, für die verkürzte Formeln angegeben werden können, welche mehrere Strukturelemente mit stark stabilisierenden Wechselwirkungen enthalten, energetisch besonders begünstigt sind. Die intuitiven Elemente der verwandten Methode der Abzählung von Resonanzstrukturen<sup>9</sup> werden vermieden, indem den Strukturen explizit angebbare Konfigurationen zugeordnet und die Wechselwirkungsgrössen mit einem definierten Modell berechnet werden.

Die richtigen Aussagen über die bevorzugten Angriffspositionen bei Heterocyclen sind deshalb befriedigend, weil für sie innerhalb der einfachen HMO-Methode Lokalisierungsenergien erst bei Einführung zusätzlicher induktiver Parameter zutreffende Aussagen gestatten. Dagegen weisen die hier betrachteten Stabilisierungsenergien der lokalisierten Zustände darauf hin, dass die gefundenen Reaktivitätsfolgen wenig empfindlich gegenüber der Wahl der Heteroatomparameter sind und in erster Linie von der Topologie der wechselwirkenden Strukturen abhängen.

Der Vorteil der Methode der signifikanten Elektronenstrukturen bei der Untersuchung der lokalisierten Zwischenstufe des elektrophilen Angriffs besteht neben der geringen Rechenarbeit bei der Ermittlung von Stabilisierungs- (Mesomerie-)energien offenbar in der Tatsache, dass die Befunde mit den Begriffen der chemischen Mesomerielehre ausgedrückt und verallgemeinernde Aussagen formuliert werden können. Die Verwendung üblicher Struktursymbole zur verkürzten Wiedergabe der Sätze von Strukturen vereinfacht nicht nur die bildliche Darstellung, sondern lässt orientierende qualitative Schlüsse zu.

#### LITERATUR

- W. Gründler, *Z. Chem.* **18**, 351 (1978).
- W. Gründler, *Z. Chem.* **19**, 236 (1979).
- W. Gründler, *Z. Chem.* **21**, 198 (1981).
- G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 900 (1942).
- R. D. Brown, *Quart. Rev.* **6**, 63 (1952).
- M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3357 (1952).
- Da die entsprechenden experimentellen Befunde zum Standardinhalt der Lehrbücher gehören, wird auf Literaturangaben verzichtet.
- A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 336. Wiley, New York (1961).
- W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2404 (1973) und folgende Arbeiten.