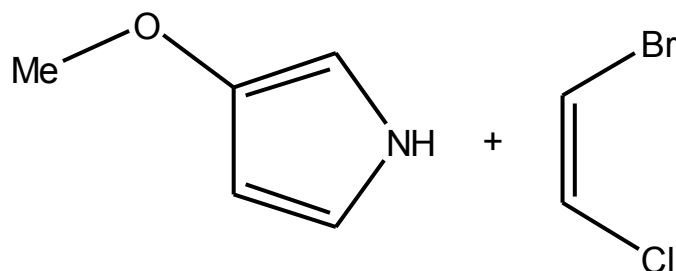


OC-F Assistent (Datum, Unterschrift): \_\_\_\_\_

**Berechnung der Diels-Alder-Reaktion  
von 3-Methoxypyrrol und *cis*-1-Brom-2-chlorethen**



**Protokoll  
zum  
Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene 1**

unter Anleitung von  
**Thorsten Winkler und Felix Köhler**  
**AK Prof. Dr. R. Herges**

bearbeitet und vorgelegt von  
**Tanja Simon**

**CAU Kiel  
SS 2009**

## 1 Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund

Die von dem Kieler Chemiker Otto Diels mitentwickelte [4 + 2]-Cycloaddition ist eine präparativ sehr bedeutende Reaktion. Sie findet statt zwischen einem elektronenreichen, konjugierten Dien (**1**) und einem elektronenarmen Dienophil (**2**), entweder ein Alken oder auch ein Alkin. Die Reaktion verläuft über einen 6-gliedrigen Übergangszustand (**3**) und man erhält ein cyclisches Produkt (**4**). Die beiden  $\sigma$ -Bindungen und die neue  $\pi$ -Bindung werden gleichzeitig zum Bindungsbruch der  $\pi$ -Bindungen gebildet. Man sagt, der Ringschluss verläuft konzertiert. Hierauf beruht die hohe Stereoselektivität der Reaktion.

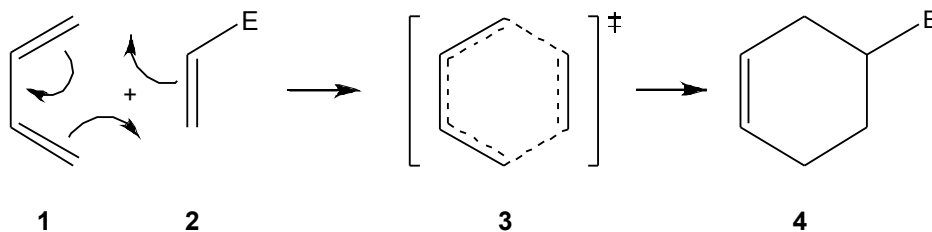
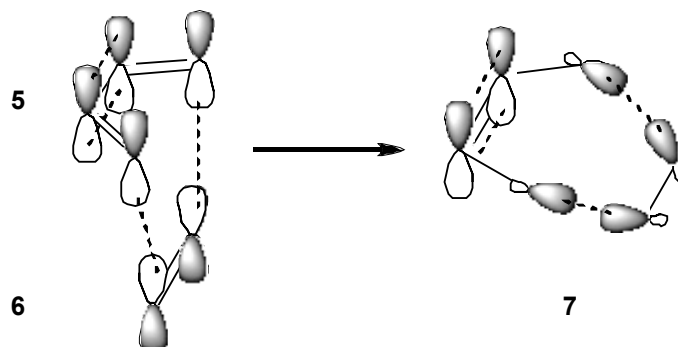


Abb. 1: Verlauf einer Diels-Alder-Reaktion mit 6-gliedrigem Übergangszustand (E = elektronenziehender Substituent).

Der Ringschluss verläuft auch mit Heteroatomen sehr gut, weshalb die Diels-Alder-Reaktion einen einfachen Weg zur Synthese von Heterocyclen darstellt.

Das Entscheidende, damit eine Diels-Alder-Reaktion überhaupt abläuft, ist, dass das HOMO des Diens (**5**) und das LUMO des Dienophils (**6**) die gleiche Symmetrie haben und es somit zu einer bindenden Wechselwirkung kommen kann, wie in **7** dargestellt.



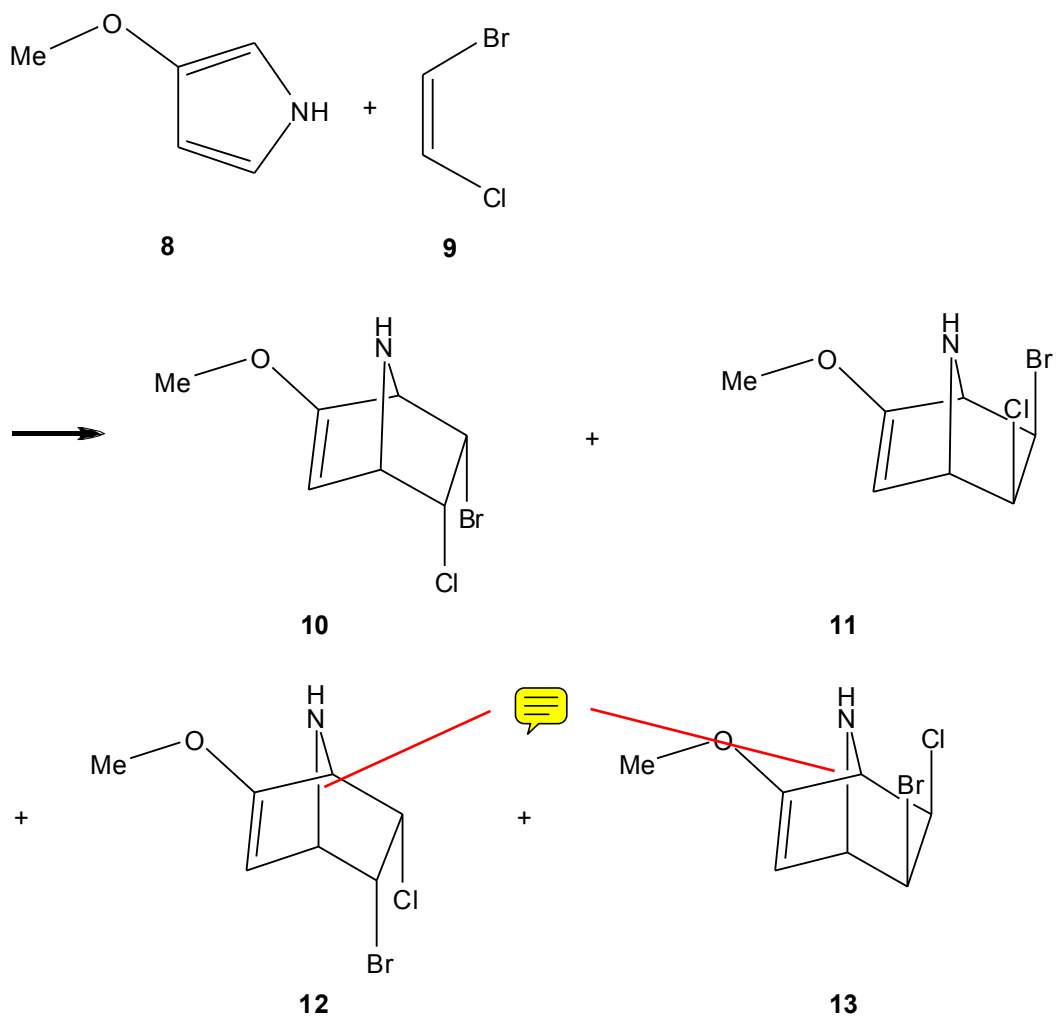
Berechnung der Diels-Alder-Reaktion  
von 3-Methoxypyrrrol und *cis*-1-Brom-2-chlorethen

Abb. 2: Orbitalüberlappung bei einer Diels-Alder-Reaktion.

Bei cyclischen Edukten erhält man bei dieser Überlappung je nach Ausrichtung des Alkens relativ zum Dien zwei verschiedene Produkte, das *endo*- und das *exo*-Produkt, wobei die Diels-Alder-Reaktion meist *endo*-selektiv verläuft, da dieses Regioisomer kinetisch stabiler ist.

Handelt es sich bei den Edukten um eine elektronenarmes Dien und ein elektronenreiches Dienophil, so spricht man von einer „inversen“ Diels-Alder-Reaktion.

## 2 Reaktionsübersicht

Abb. 3: Diels-Alder-Reaktion von 3-Methoxypyrrrol (8) und *cis*-1-Brom-2-chlorethen (9).

Die Reaktion zwischen 3-Methoxypyrrol (**8**) und *cis*-1-Brom-2-chlorethen (**9**) findet, wie schon oben erläutert, über die Bildung eines aromatischen, cyclischen Übergangszustands statt. Es werden in diesem Fall nicht nur zwei, sondern vier verschiedene Produkte **10**, **11**, **12** und **13** gebildet. Nicht nur die Regioisomerie ist hier zu beachten, was zu *endo*- und *exo*-Produkten führt, es muss auch die Stereoselektivität des Dienophils betrachtet werden, womit wir schließlich vier Produkte erhalten.

### 3 Aufgabenstellung

Für die gegebene Diels-Alder-Reaktion von 3-Methoxypyrrol (**8**) und *cis*-1-Brom-2-chlorethen (**9**) sollen zunächst die Energien der Edukte, Produkte und Übergangszustände auf semiempirischen PM3-Niveau und auf dichtefunktionalem B3LYP-Niveau berechnet werden. Außerdem soll der Energieverlauf der Reaktion für beide Niveaus in je einem Diagramm dargestellt werden. Es sollen die absoluten Energien (HF), die Nullpunktsenergien (E0) und die Freie Gibbsenergie angegeben werden. Zur weiteren Untersuchung werden zusätzlich die Anzahl der imaginären Frequenzen (N<sub>imag</sub>) und die niedrigste negative Frequenz angegeben.

## 4 Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 3-Methoxypyrrol (**8**) und *cis*-1-Brom-2-chlorethen (**9**)

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Zur Berechnung der Energien auf semiempirischem PM3-Niveau wurde das Programm HyperChem Professional<sup>[1]</sup> benutzt. Für die Berechnungen auf dichtefunktionalem B3LYP-Niveau wurde Gaussian<sup>[2]</sup> verwendet. Zunächst wurden die Strukturen in HyperChem gezeichnet, geometrieoptimiert und deren Energien berechnet. Mit Hilfe der erstellten Vibrationsspektren konnten Rückschlüsse darauf

gezogen werden, ob es sich um einen Übergangszustand oder ein Edukt bzw. Produkt handelt.

Die so bestimmten Werte wurden anschließend zur genaueren Prüfung mit Gaussian erneut optimiert und berechnet.

#### 4.2 Semiempirische Berechnungen auf PM3-Niveau

Die semiempirischen Berechnungen ergaben folgende Werte für die Bildungsenthalpien:

Substanz	Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ [kcal/mol]
3-Methoxyppyrol ( <b>8</b> )	-9.5803
<i>cis</i> -1-Brom-2-chlorethen ( <b>9</b> )	18.5284
$\Sigma$ Edukte	8.9481
Übergangszustand nach <b>10</b>	53.5935
Produkt <b>10</b>	-1.0615
Übergangszustand nach <b>11</b>	41.3194
Produkt <b>11</b>	-3.0310
Übergangszustand nach <b>12</b>	45.7391
Produkt <b>12</b>	0.6417
Übergangszustand nach <b>13</b>	41.5917
Produkt <b>13</b>	-3.0215

Tab. 1: Semiempirisch berechnete Bildungsenthalpien für Edukte, Produkte und Übergangszustände.

Damit erhält man für die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  folgende Werte:

Substanz	$E_A$ [kcal/mol]	$\Delta_R H$ [kcal/mol]
Produkt <b>10</b> (blau)	44.6454	-10.0096
Produkt <b>11</b> (braun)	32.3713	-11.9791
Produkt <b>12</b> (rot)	36.791	-8.3064
Produkt <b>13</b> (grün)	32.6436	-11.9696

Tab. 2: Semiempirisch berechnete Reaktionsenthalpien und Aktivierungsenergien der Produkte.

---

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion  
von 3-Methoxy-pyrrol und *cis*-1-Brom-2-chlorethen

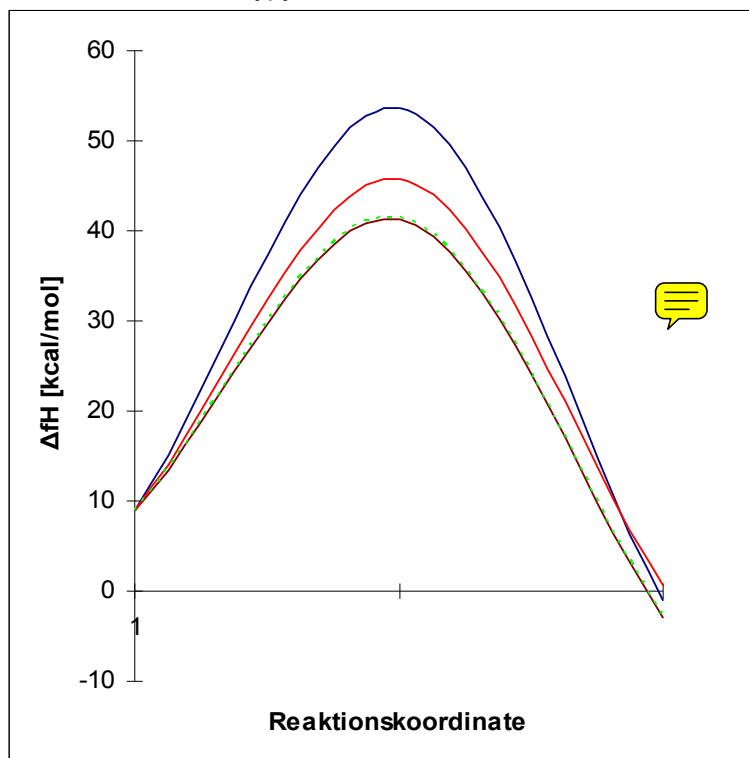


Abb. 4: Energiediagramme aus der semiempirischen Berechnung.

### 4.3 Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP-Niveau

Die genaueren Berechnungen auf dichtefunktionalem B3LYP-Niveau ergaben folgende Werte:

Substanz	$\Delta_f H$ [kcal/mol]	$E_0$ [kcal/mol]	$\Delta_f G$ [kcal/mol]	NImag	low freq [Hz]
3-Methoxy-pyrrol ( <b>8</b> )	-203741.1503	-203668.7767	-203687.8035	0	97.3253
<i>cis</i> -1-Brom-2-chlorethen ( <b>9</b> )	-1951106.757	-1951085.649	-1951104.124	0	139.0049
$\Sigma$ Edukte	-2154847.907	-2154754.426	-2154791.928		
Übergangszustand nach <b>10</b>	-2154818.814	-2154723.685	-2154747.579	1	-550.2765
Produkt <b>10</b>	-2154850.61	-2154752.695	-2154775.877	0	64.2686
Übergangszustand nach <b>11</b>	-2154821.352	-2154726.201	-2154750.469	1	-555.8103
Produkt <b>11</b>	-2154849.96	-2154752.338	-2154776.19	0	54.3684
Übergangszustand	-2154817.842	-2154722.811	-2154746.826	1	-551.0781

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion  
von 3-Methoxyppyrol und *cis*-1-Brom-2-chlorethen

d nach <b>12</b>					
Produkt <b>12</b>	-2154847.819	-2154750.165	-2154773.663	0	58.8645
Übergangszustan					
d nach <b>13</b>	-2154821.491	-2154726.391	-2154750.626	1	-555.1184
Produkt <b>13</b>	-2154850.086	-2154752.435	-2154776.236	0	54.6781

Tab. 3: Auf dichtefunktionalem B3LYP-Niveau berechnete Bildungsenthalpien, Nullpunktsenergien, Freie Gibbsenergien, imaginäre Frequenzen und niedrigste negative Frequenz für Edukte, Produkte und Übergangszustände.

Man erhält hieraus für die Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien die in folgender Tabelle angegebenen Werte:

Substanz	$E_A$ [kcal/mol]	$\Delta_R H$ [kcal/mol]
Produkt <b>10</b> (blau)	29.093	-2.703
Produkt <b>11</b> (braun)	26.555	-2.053
Produkt <b>12</b> (rot)	30.065	0.088
Produkt <b>13</b> (grün)	26.416	-2.179

Tab. 4: Auf dichtefunktionalem B3LYP-Niveau berechnete Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien der Produkte.

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion  
von 3-Methoxypyrrrol und *cis*-1-Brom-2-chlorethen

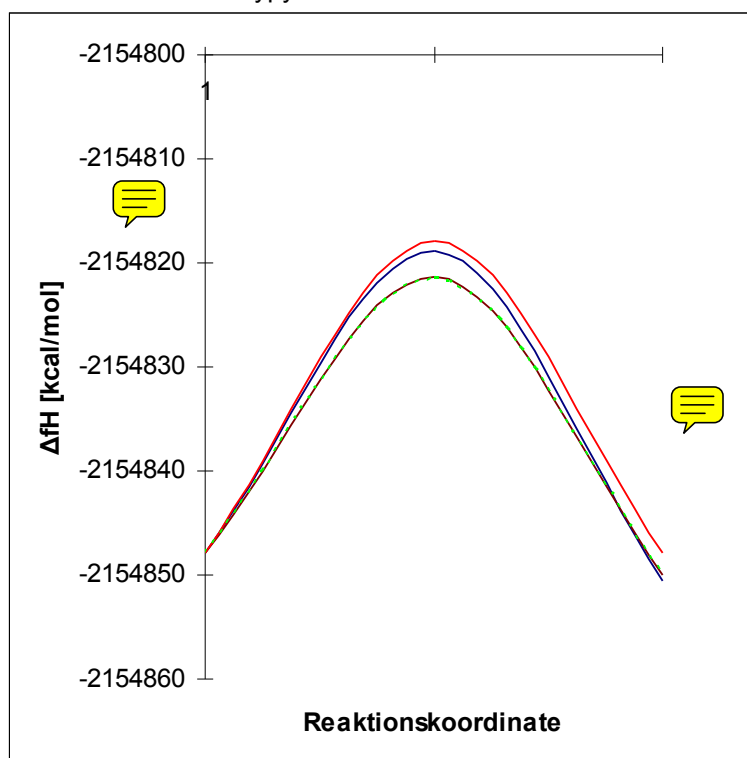


Abb. 5: Energiediagramme aus der dichtefunktionalen Berechnung.

## 5 Fazit

Die Rechnungen ließen sich mit den Programmen recht gut durchführen. Die Berechnungen auf semiempirischem Niveau liefern eine erste gute Näherung. Den Energiediagrammen in Abb. 4 ist zu entnehmen, dass die *exo*-Form der Produkte unter kinetischer Kontrolle bevorzugt gebildet wird. Zwischen den beiden möglichen Regioisomeren **11** und **13** kann allerdings nicht ausschließlich anhand der Energiediagramme unterschieden werden. Bei den Berechnungen mit dem exakteren Programm Gaussian erhält man aber Produkt **10** als kinetisch stabilste Form. Als thermodynamisch stabilstes Produkt erhält man in sowohl mit HyperChem als auch mit Gaussian Produkt **12**. Bei der Beantwortung der Frage nach den thermodynamisch und kinetisch stabilsten Produkten würde ich mich eher auf das genauere Programm Gaussian verlassen.

---



## 6 Literatur

- [1] Hyperchem Professional 7.52, Hypercube, Inc., Gainesville, Florida, USA.
- [2] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.