

## 227. Zur Kenntnis der Reaktivität polycyclischer Chinone

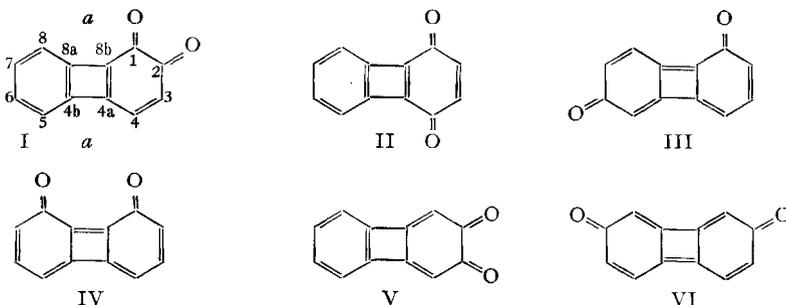
3. Mitteilung<sup>1)</sup>

von H. R. Schweizer

(10. VIII. 62)

*Biphenylenchinone*

Das Biphenylen und seine Derivate sind neuerdings Gegenstand eingehender Untersuchungen. Einer Anregung von J. F. W. McOMIE folgend, wurden die Lokalisierungsenergien der Biphenylenchinone berechnet, um einige Aussagen über ihre Reaktionsfähigkeit machen zu können. Die Bezifferung erfolgt gemäss nachstehendem Schema.



Da es sich bei den Biphenylenchinonen um alternierende Systeme handelt, ist die Berechnung ihrer Lokalisierungsenergien nach dem in der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> veröffentlichten Verfahren prinzipiell möglich. Dabei stellt sich allerdings die Frage nach dem Charakter der C-C-Bindung *a*. Durch RÖNTGEN-Strukturanalyse wurde kürzlich festgestellt<sup>3)</sup>, dass im Biphenylen selbst die Bindung *a* eine Länge von 1,52 Å besitzt.

Dies spricht für ihren vorwiegend aliphatischen Charakter. Dieselbe Bindungslänge von 1,52 Å wurde auch am Diphenyl für die C-C-Bindung zwischen den beiden Ringen festgestellt<sup>4)</sup>. Trotzdem wird die Substitution am Diphenyl durch Resonanzerscheinungen zwischen den beiden Benzolringen wesentlich beeinflusst<sup>5)</sup>. In einer früheren Arbeit über Dien-Anlagerungen an polycyclischen Kohlenwasserstoffen<sup>6)</sup> hatten wir deshalb bei der Berechnung der Lokalisierungsenergien des Diphenyls für die zentrale Bindung ein Resonanzintegral von  $\frac{1}{2}\beta$  angenommen. Im Biphenylen und in den Biphenylenchinonen sind die beiden Benzolringe planar zueinander, so dass mit einem grösseren Ausmass gegenseitiger Resonanz zu rechnen ist als im Diphenyl. Bei der Berechnung der nachstehenden Lokalisierungsenergien wurde deshalb für die Bindung *a* ein Resonanzintegral von  $\frac{2}{3}\beta$  verwendet. Für  $\beta_{CO}$  wurde wie in den beiden früheren Mitteilungen der Wert  $\sqrt{2}\beta_{CC}$ , für die übrigen Bindungen ein einheitlicher Wert  $1,0\beta$  benützt.

Da das Biphenylen und seine Derivate einen gespannten Vierring mit geringer Resonanzstabilisierung enthalten, ist mit Reaktionen an den tertiären Kohlenstoff-

<sup>1)</sup> 2. Mitt.: H. HOPFF & H. R. SCHWEIZER, *Helv.* **45**, 1044 (1962).

<sup>2)</sup> 1. Mitt.: H. HOPFF & H. R. SCHWEIZER, *Helv.* **45**, 312 (1962).

<sup>3)</sup> T. C. W. MAK & J. TROTTER, *J. chem. Soc.* **1962**, 1.

<sup>4)</sup> I. L. KARLE & L. O. BROCKWAY, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1974 (1944); P. W. ALLEN & L. E. SUTTON, *Acta crystallogr.* **3**, 46 (1950).

<sup>5)</sup> Vgl. dazu: M. J. S. DEWAR, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3361 (1952).

<sup>6)</sup> H. HOPFF & H. R. SCHWEIZER, *Helv.* **42**, 2315 (1959).

atomen des Vierringes zu rechnen, eine Erscheinung, die bei kondensierten aromatischen Sechsringen selten ist. Einige derartige Umsetzungen von Biphenylen-derivaten, die teilweise unter Öffnung des Vierringes verlaufen, wurden kürzlich beschrieben<sup>7)</sup>. Die Berechnung der Lokalisierungsenergien wurde deshalb auch auf die Kohlenstoffatome des Vierringes ausgedehnt (vgl. Tab. 1). Die sterischen Unterschiede gegenüber den anderen Kohlenstoffatomen wurden dabei vernachlässigt, obschon sie die Aktivierungsenergie ebenfalls geringfügig beeinflussen dürften. Die Orte des Vierringes und die niedrigsten Lokalisierungsenergien sind jeweils hervorgehoben.

Tabelle 1. Lokalisierungsenergien von 1,2- (I), 1,4- (II), 1,6- (III), 1,8- (IV), 2,3- (V) und 2,7-Biphenylenchinon (VI)

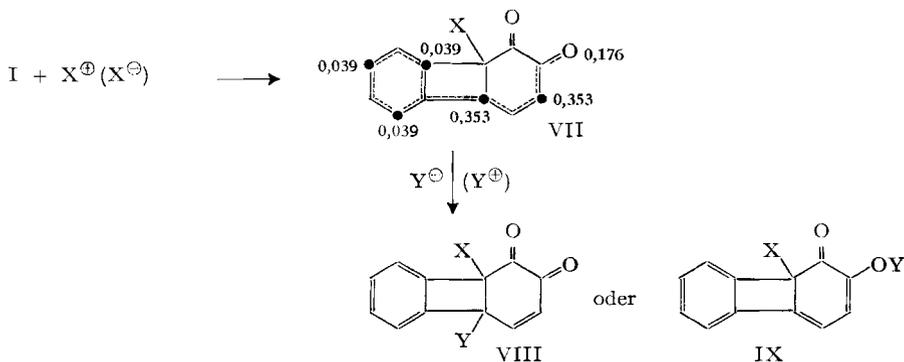
Ort	$\Delta q_0$	$\Delta E_A/\beta$	$\Delta E_R/\beta$	$\Delta E_K/\beta$
I 3	0,205	0,668	0,996	1,324
4	0,333	1,101	1,634	2,167
5	0,097	1,903	2,058	2,213
6	0,065	1,578	1,682	1,768
7	0,075	1,684	1,804	1,924
8	0,081	1,754	1,884	2,014
8a	0,061	1,527	1,625	1,723
8b	0,176	0,642	0,924	1,206
4a	0,273	0,711	1,148	1,585
4b	0,054	1,449	1,535	1,621
II 2	0,333	1,101	1,634	2,167
5	0,097	1,903	2,058	2,213
6	0,075	1,684	1,804	1,924
8a	0,061	1,527	1,625	1,723
8b	0,273	0,711	1,148	1,585
III 2	0,275	0,205	0,645	1,085
3, 8, 4b	0,333	1,101	1,634	2,167
4	0,305	0,182	0,670	1,158
5	0,370	0,624	1,216	1,808
7	0,367	-0,016	0,571	1,158
8a, 8b	0,410	-0,044	0,596	1,236
4a	0,200	0,945	1,265	1,585
IV 2	0,326	0,170	0,692	1,214
3	0,333	1,101	1,634	2,167
4	0,370	0,624	1,216	1,808
8a	0,400	-0,044	0,596	1,236
4a	0,200	0,945	1,265	1,585
V 1	0,135	1,120	1,336	1,552
5, 6, 8a	0,061	1,990	2,008	2,186
8b	0,333	1,101	1,634	2,167
VI 1	0,305	0,182	0,670	1,158
3	0,367	-0,016	0,571	1,158
4, 8a	0,333	1,101	1,634	2,167
4a	0,400	-0,044	0,596	1,236

<sup>7)</sup> Vgl.: W. BAKER, J. F. W. McOMIE, D. R. PRESTON & V. ROGERS, J. chem. Soc. 1960, 414; M. P. CAVA & K. W. RATTS, J. org. Chemistry 27, 752 (1962).

Die *Beständigkeit* der isomeren Biphenylenchinone lässt sich aus den Werten der Tabelle 1 unschwer abschätzen. Im allgemeinen die höchsten Lokalisierungsenergien besitzen 2,3- und 1,4-Biphenylenchinon; in abnehmender Reihe folgen das 1,2-, 1,8-, 1,6- und 2,7-Isomere. Die relativ hohen Lokalisierungsenergien am 2,3-Biphenylenchinon, die auf eine vergleichsweise hohe Stabilität schliessen lassen, sind überraschend, da sowohl 2,3-Naphtochinon als auch 2,3-Anthrachinon niedrige Lokalisierungsenergien aufweisen und infolge ihrer Unbeständigkeit bisher nicht dargestellt werden konnten<sup>2)</sup>.

*Reaktionen am Vierring* sind zu erwarten, wenn die Lokalisierungsenergien an den tertiären Kohlenstoffatomen 4a, 4b, 8a oder 8b am niedrigsten sind. In Tabelle 1 sind sowohl diese Werte als auch die niedrigsten Lokalisierungsenergien in den anderen Stellungen jeweils hervorgehoben. Nach der Berechnung ist zu erwarten, dass die Substitution des 1,4-Biphenylenchinons am tertiären Kohlenstoffatom 4a (8b) eintritt. Auch 1,2-Biphenylenchinon dürfte in Stellung 8b reagieren; nach der Berechnung ist hier mit einer geringeren, aber immer noch ausgeprägten Tendenz zu Reaktionen am Vierring zu rechnen. 2,3-Biphenylenchinon dürfte lediglich bei nucleophiler Substitution in der Vierringstellung 4a (8b) reagieren, bei radikalischer und elektrophiler Substitution dagegen in Stellung 1 (4). Bei den übrigen Biphenylenchinonen ist eine sehr geringe Beständigkeit gegenüber nucleophilen Reagenzien mit dem Angriff in einer Vierringposition zu erwarten.

Der *Reaktionsablauf* wird sich bei einer Umsetzung am Vierring wesentlich von einer gewöhnlichen aromatischen Substitution unterscheiden. Es ist anzunehmen, dass die Reaktion zwischen einem Reagens  $X^{\oplus}$  ( $X^{\ominus}$ ) und beispielsweise 1,2-Biphenylenchinon (I) zu einem aktivierten Komplex VII mit ungefähr der angeführten Verteilung der formalen Ladung führt. VII kann unter Aufspaltung von Bindung 8a-8b oder 4a-4b weiterreagieren, in Anwesenheit einer geeigneten Gruppe  $Y^{\ominus}$  ( $Y^{\oplus}$ ) dürfte jedoch weit eher eine Umsetzung zu VIII oder IX eintreten. Bei einer nucleophilen Startreaktion mit  $X^{\ominus}$  scheint die Bildung von IX wegen des Elektronensoges des Sauerstoffatoms wahrscheinlicher.

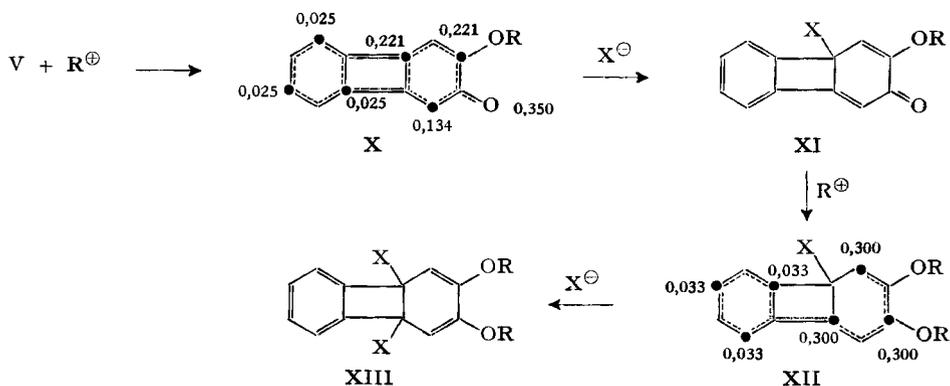


Die *Sauerstoff-Lokalisierungsenergien* sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei die Orte mit der grössten Reaktionsfähigkeit und die damit zusammenhängenden Werte hervorgehoben wurden. Nach den berechneten Werten dürfte eine säurekatalysierte nucleophile Umsetzung wie die THIELE-Acetylierung bei allen Bi-

phenylenchinonen möglich sein; die grösste Reaktionsfähigkeit weist das 2,3-Biphenylenchinon in Stellung 4a (8b) auf. Der Reaktionsablauf einer säurekatalysierten nucleophilen Reaktion sei ebenfalls kurz diskutiert<sup>8)</sup>.

Tabelle 2. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien von 1,2- (I), 1,4- (II), 1,6- (III), 1,8- (IV), 2,3- (V) und 2,7-Biphenylenchinon (VI)

	C=O	$\Delta q_O$	$\Delta E_O \beta$	$\Delta E_{OK} \beta$	$\Delta q_C$	Ort
I	1	0,518	0,891	1,720	0,164	3, 4a
					0,099	1
					0,018	5, 7, 8a
	2	0,554	0,921	1,807	0,175	8b
					0,106	2, 4
					0,019	6, 8, 4b
II	1	0,554	0,921	1,807	0,175	4a
					0,106	3
III	1	0,518	0,382	1,211	0,019	5, 7
					0,099	5
					0,018	1, 3, 4a
	6	0,554	0,395	1,281	0,175	8b
					0,106	2, 4
					0,019	6, 8, 4b
IV	1	0,554	0,395	1,281	0,175	8a
					0,106	5, 7
V	2	0,350	1,330	1,890	0,019	3, 4a
					0,221	8b
					0,134	4
VI	2	0,518	0,382	1,211	0,025	6, 8, 4b
					0,164	6, 4b
					0,099	8
					0,018	4, 8b



Im Primärschritt reagiert hier das Chinon V mit dem Katalysator  $R^+$  zum reaktiven Komplex X mit einer formalen Ladungsverteilung gemäss Tabelle 2. Durch Anlagerung der nucleophilen Base  $X^-$  am C-Atom mit der höchsten formalen Ladung

<sup>8)</sup> Für eine Diskussion der THIELE-Acetylierung und ähnlicher Reaktionen siehe die 1. Mitteilung<sup>2)</sup>.

entsteht das primäre Produkt XI. Dieses wird durch den Katalysator  $R^{\oplus}$  weiter in den reaktiven Komplex XII übergeführt ( $\Delta E_{OK} = 1,549 \beta$ ; Ladungsverteilung nachstehend), der sich mit der Base  $X^{\ominus}$  zum Endprodukt XIII umsetzt. Da die Lokalisierungsenergie zur Bildung von XII geringer als diejenige für X ist, kann vermutlich nur das Endprodukt XIII, nicht aber das Primärprodukt XI isoliert werden. Bei der THIELE-Acetylierung ( $R^{\oplus} = CH_3CO^{\oplus}$ ,  $X^{\ominus} = CH_3COO^{\ominus}$ ) ist deshalb das 2,3,4a,8b-Tetracetoxy-4a,8b-dihydro-biphenylen zu erwarten. Analog dürften sich auch die anderen Biphenylenchinone verhalten (vgl. Tab. 2).

Die ortho-Lokalisierungsenergien der Biphenylenchinone sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Mit Ausnahme des 2,3-Biphenylenchinons besitzen alle andern Chinone eine besonders reaktive Bindung, an der leicht Anlagerungsreaktionen stattfinden dürften. Sie ist in der Tabelle 3 jeweils hervorgehoben.

Tabelle 3. ortho-Lokalisierungsenergien (*o*-LE) von 1,2- (I), 1,4- (II), 1,6- (III), 1,8- (IV), 2,3- (V) und 2,7-Biphenylenchinon (VI)

	Bindung	<i>o</i> -LE/ $\beta$		Bindung	<i>o</i> -LE/ $\beta$
I	3-4	1,334	III	2-3	1,134
	5-6	3,073		3-4	2,300
	6-7	2,358		7-8	1,702
	7-8	3,146		IV	2-3
II	2-3	1,632	3-4		2,368
	5-6	3,163	V		5-6, 6-7
	6-7	2,432	VI	3-4	1,702

Die experimentellen Unterlagen über das Verhalten der Biphenylenchinone sind spärlich. McOMIE und Mitarbeiter<sup>9)</sup> erhielten bei der Bromierung des 2,3-Biphenylenchinons dessen 1,4-Dibromderivat, bei der THIELE-Acetylierung 2,3,4a,8b-Tetracetoxy-4a,8b-dihydrobiphenylen (XIII;  $R = CH_3CO-$ ,  $X = CH_3COO-$ ). Für die Bildung des letzteren nehmen sie ebenfalls den hier postulierten Reaktionsablauf an.

Herrn Dr. J. F. W. McOMIE (Bristol) danken wir für sein Interesse an unseren Berechnungen und die freundliche Bekanntgabe seiner Versuchsergebnisse.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Lokalisierungsenergien der Biphenylenchinone wurden berechnet und daraus Rückschlüsse auf ihre Beständigkeit und ihr chemisches Verhalten gezogen. Im Gegensatz zu den bereits früher diskutierten analogen Chinonen mit Sechsringen besitzt das 2,3-Biphenylenchinon eine bemerkenswerte Beständigkeit.

2. Bei den meisten Biphenylenchinonen sind Umsetzungen am Vierring zu erwarten, wobei unter Verminderung der Ringspannung Dihydrobiphenylen-Derivate entstehen.

3. Die THIELE-Acetylierung wird normalerweise ein Tetracetoxy-dihydrobiphenylen liefern, wobei sich jeweils zwei Acetoxy-Gruppen in benachbarten Stellungen am Vierring befinden.

EASTMAN RESEARCH AG, Zürich

<sup>9)</sup> J. F. W. McOMIE, Privatmitteilung; J. chem. Soc. (im Druck).