

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 3. Mitt.:¹

Zur Elektronenstruktur cyclischer Acylale

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode werden die π -Elektronenstrukturen von cyclischen Acylalen der Methylenmalonsäure, Alkylester der Acrylsäure sowie derjenigen Anionen, die durch Angriff einer Anionenbase am β -C-Atom des α , β -ungesättigten Carbonylsystems entstehen, berechnet. An Hand der Ergebnisse wird die Titrierbarkeit der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäure diskutiert.

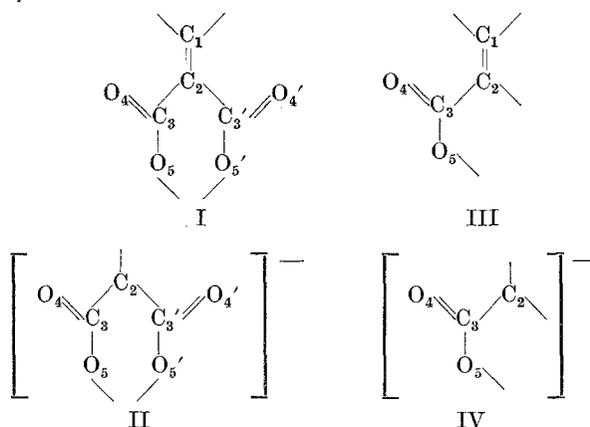
Die cyclischen Acylale einiger Malonsäuren, die keinen aktiven Wasserstoff enthalten (z. B. cyclische Acylale der Benzalmalonsäure), sind mit verschiedenen Basen direkt und reversibel titrierbar, die Dialkylester derselben Säuren jedoch nicht¹. Zur Diskussion dieses unterschiedlichen Verhaltens war es wünschenswert erschienen, die Unterschiede in den π -Elektronenstrukturen dieser Verbindungen zu berücksichtigen. Aus diesem Grunde wurde die π -Elektronenstruktur der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäure (Struktur I) und die desjenigen Anions (Struktur II) berechnet, das aus dem cyclischen Acylal durch den nucleophilen Angriff einer Base am β -C-Atom C 1 gebildet wird*. Zu Vergleichszwecken wurden ferner die π -Elektronenstrukturen der Acrylsäureester (Struktur III) und

¹ a) 1. Mitt.: J. Swoboda, J. Derkosch und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

b) 2. Mitt.: Gertrude Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **92**, 802 (1961).

* Da das C 1-Atom nicht mehr dem π -Elektronensystem des Anions angehört, ist es in Struktur II (bzw. IV) nicht berücksichtigt.

die des aus diesem auf gleichem Wege entstehenden Anions (Struktur IV) berechnet*.



Wie die Betrachtung eines Stäbchenmodells der cyclischen Acylale der Methylmalonsäure lehrt, liegen die beiden COO-Gruppen und die C=C-Doppelbindung der Säure ziemlich gut in einer Ebene, aus der das die beiden COO-Gruppen verknüpfende C-Atom C₀ (sp³-Hybrid) herausragt. Da dieses C-Atom C₀ nicht dem π-Elektronensystem der cyclischen Acylale zugehört, ist es in den Strukturen I und II nicht angegeben.

Zu den π-Elektronensystemen der Strukturen I, II, III und IV trägt jedes C-Atom und jedes Carbonyl-O-Atom je 1 π-Elektron, jedes Ester-O-Atom je 2 π-Elektronen bei. In den Anionen II und IV ist ferner das die Ladung bewirkende Elektron dem π-Elektronensystem zuzuzählen. Somit sind in den Strukturen I und II je 10, in den Strukturen III und IV je 6 π-Elektronen vorhanden.

Die Berechnung der π-Elektronenstrukturen erfolgte mittels der einfachen LCAO—MO-Methode². Für die Carbonyl- bzw. Ester-O-Atome bzw. deren Bindungen zum C₃ wurden die von *B.* und *A. Pullman* angegebenen Werte³ verwendet, nämlich:

Coulombintegral des Carbonyl-O	$\alpha_{O_4} = \alpha + 1,2 \beta$
Coulombintegral des Ester-O	$\alpha_{O_5} = \alpha + 2,0 \beta$
Resonanzintegral der C=O-Bindung	$\beta_{C=O} = 2,0 \beta$
Resonanzintegral der C—O—-Bindung	$\beta_{C-O-} = 0,9 \beta$

Die unter Benützung dieser Parameter auf üblichem Wege³ erhaltenen Energieeigenwerte der π-Molekülorbitale (MO) sind in Abb. 1 dargestellt; ihre Zahlenwerte sind in Einheiten des Resonanzintegrals β in die Abbildung eingetragen. Die Koeffizienten c_{jk} der Linearkombination sind für die im Grundzustand doppelt besetzten MO in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die aus ihnen errechneten Netto-π-Elektronenladungen und die π-Bindungsordnungen sind durch die Moleküldiagramme der Abb. 2 wiedergegeben.

² *E. Hückel*, Z. Physik **70**, 240 (1931).

³ Results of the Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, University of Paris, Institut de Biologie Physico-chimique, Seite VI und VII.

Da die Strukturen I und II eine durch die Atome C 1, C 2 und C₀ gehende, auf die Ebene des Acylringes senkrecht stehende Symmetrieebene besitzen, sind die Symmetrien der MO auf diese Ebene bezogen; sie sind in Abb. 1 und

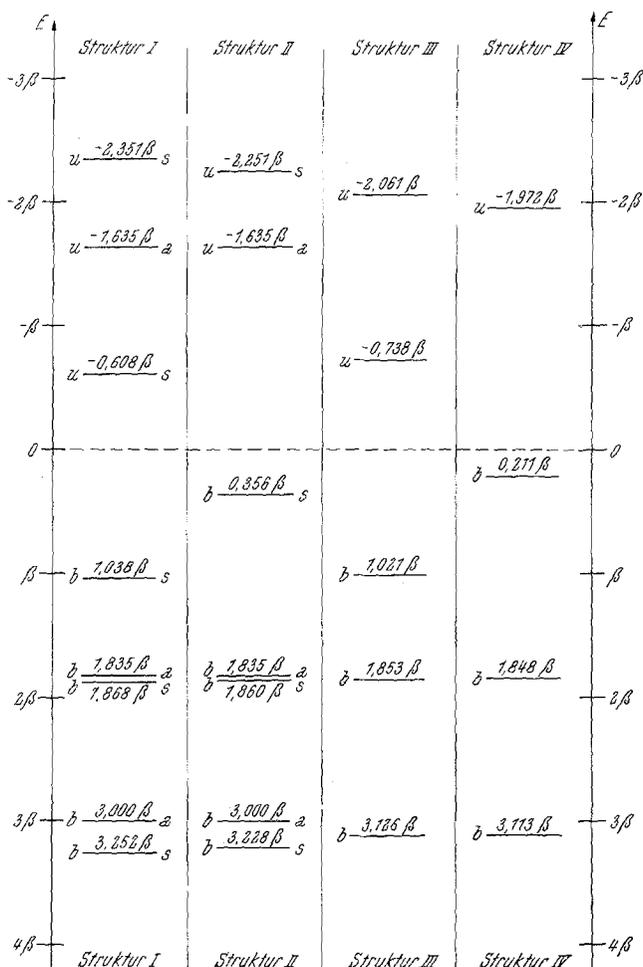
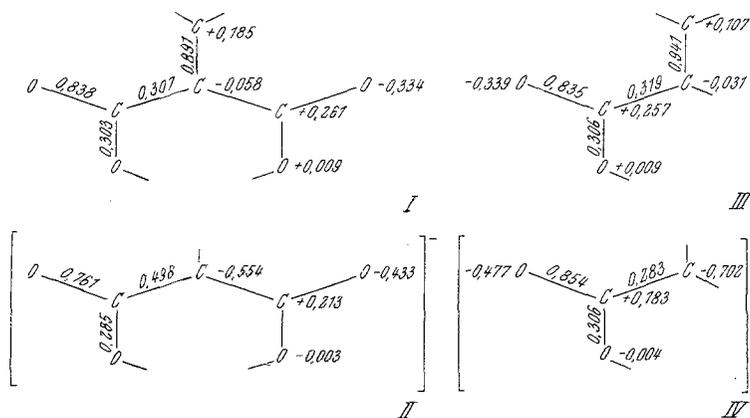


Abb. 1. Energieeigenwerte der Strukturen I, II, III und IV. Im Grundzustand doppelt besetzte Elektronenniveaus sind durch b , unbesetzte durch u gekennzeichnet. Die Symmetrie der MO der Strukturen I und II bezüglich der Symmetrieebene des Acylringes ist durch a (= antisymmetrisch) bzw. s (= symmetrisch) gekennzeichnet

Tab. 1 angegeben. Hierbei steht a als Abkürzung für antisymmetrisch und s als solche für symmetrisch. Für antisymmetrische MO sind $c_{1k} = c_{2k} = 0$ und $c_{ik} = -c_{i'k}$ ($i = 3, 4, 5$), d. h. die erwähnte Symmetrieebene ist eine Knotenfläche des MO. Für symmetrische MO sind c_{1k} und c_{2k} von Null verschieden und $c_{ik} = +c_{i'k}$ ($i = 3, 4, 5$). Wegen Bestehens dieser Beziehungen konnte in Tab. 1 auf die Angabe der $c_{i'k}$ verzichtet werden.

Tabelle 1. Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination der im Grundzustand doppelt besetzten Molekülorbitale

Struktur	Energie-eigenwert ε_k in [β]	Symm.	c_{1k}	c_{2k}	c_{3k}	c_{4k}	c_{5k}
I	3,252	s	+ 0,090	+ 0,291	+ 0,429	+ 0,418	+ 0,308
	3,000	a	0	0	+ 0,405	+ 0,450	+ 0,365
	1,868	s	+ 0,075	+ 0,139	+ 0,093	+ 0,278	- 0,634
	1,835	a	0	0	+ 0,111	+ 0,349	- 0,605
	1,038	s	+ 0,628	+ 0,652	+ 0,024	- 0,300	- 0,011
II	3,228	s	—	+ 0,267	+ 0,430	+ 0,424	+ 0,315
	3,000	a	—	0	+ 0,405	+ 0,450	+ 0,365
	1,860	s	—	+ 0,105	+ 0,098	+ 0,297	- 0,630
	1,835	a	—	0	+ 0,111	+ 0,349	- 0,605
	0,356	s	—	+ 0,834	+ 0,148	- 0,352	- 0,081
III	3,126	—	+ 0,067	+ 0,211	+ 0,592	+ 0,614	+ 0,473
	1,853	—	+ 0,059	+ 0,109	+ 0,143	+ 0,439	- 0,878
	1,021	—	+ 0,664	+ 0,668	+ 0,028	- 0,315	- 0,026
IV	3,113	—	—	+ 0,190	+ 0,592	+ 0,619	+ 0,479
	1,848	—	—	+ 0,080	+ 0,148	+ 0,456	- 0,874
	0,211	—	—	+ 0,899	+ 0,190	- 0,384	- 0,090

Abb. 2. Moleküldiagramm der Strukturen I, II, III und IV. Die horizontalen Zahlen geben die Netto- π -Elektronenladungen der betreffenden Atome die entlang der Bindungen geschriebenen Zahlen geben die π -Bindungsordnung der betreffenden Bindung an. Die Angaben für I und II sind symmetrisch zu ergänzen

In Tab. 2 sind die Gesamt- π -elektronenenergie E_{π} , die durchschnittliche Energie je π -Elektron ε_{π} sowie die Delokalisierungs-(Resonanz-)energie E_D und die durchschnittliche Delokalisierungsenergie je π -Elektron ε_D für den Grundzustand in Einheiten von β angegeben. Zur Berechnung der Delokalisierungsenergien wurden für ein π -Elektron, das

in einer der folgenden Bindungen streng lokalisiert ist, die folgenden Energien in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Parametern benutzt:

C=C-Doppelbindung	1,000 β
C=O-Doppelbindung	2,688 β
Einsames Elektronenpaar am C-Atom ..	0,000 β
Einsames Elektronenpaar am Ester-O...	2,000 β

Ferner enthält Tab. 2 auch die ersten Anregungsenergien δE_1 der $\pi-\pi^*$ -Übergänge in Einheiten von β . Unter Zugrundelegung eines plausiblen Wertes für β von ca. 19 000 cm^{-1} bzw. 54 kcal/mol errechnen sich hieraus die ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Wellenlängen λ_{max} der Absorptionsmaxima. Die bei verschiedenen cyclischen Acylalen der Malonsäure beobachteten Absorptionsmaxima^{1b} stimmen mit den für die Strukturen I und II berechneten λ_{max} sehr gut überein. Die für die Strukturen III und IV berechneten λ_{max} fallen in jene Wellenlängenbereiche, innerhalb welcher bei einigen Acrylsäureestern und deren Derivaten Inflexionen (240—250 $m\mu$ bzw. 280—290 $m\mu$) auftreten⁴; ob diese Inflexionen auf dieselben Übergänge zurückzuführen sind, die hier der Berechnung der λ_{max} zugrunde gelegt wurden, wäre gesondert zu untersuchen.

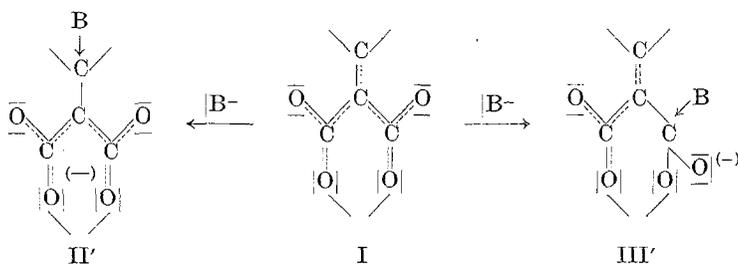
Tabelle 2. Energien und UV-Absorptionsmaxima

Struktur	I	II	III	IV
E_π in $[\beta]$	21,986	20,558	12,000	10,344
ε_π in $[\beta]$	2,199	2,056	2,000	1,724
E_D in $[\beta]$	1,234	1,806	0,624	0,968
ε_D in $[\beta]$	0,123	0,181	0,104	0,161
δE_1 in $[\beta]$	1,646	1,991	1,759	2,183
in $[\text{cm}^{-1}]$	31 274	37 829	33 421	41 477
λ_{ber} in $[m\mu]$	320	264	299	241

Diskussion

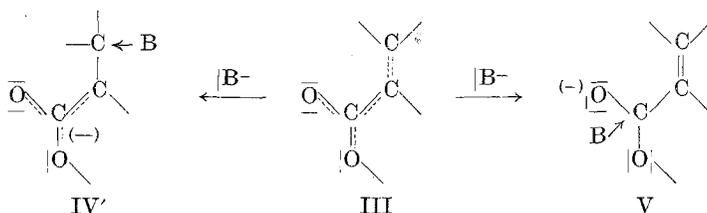
Wie Abb. 2 zeigt, können nukleophile Reagentien mit Struktur I und III reagieren. Die Zentren des nukleophilen Angriffes werden die C-Atome sein, die eine positive π -Nettoladung besitzen; in beiden Strukturen sind dies die Carbonyl-C-Atome (C 3 und C 3') und das β -C-Atom (C 1). Der Größe der positiven π -Nettoladung nach wäre zu erwarten, daß der Angriff am Carbonyl-C-Atom (C 3 bzw. C 3') bevorzugt stattfindet. Ein derartiger Angriff, von I \rightarrow III' führend, ist aber energetisch viel ungünstiger als der von I \rightarrow II' führende Angriff des nukleophilen Reagens am β -C-Atom (C 1):

⁴ H. E. Ungnade und J. Ortega, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1565 (1951).



Die Gesamt- π -Elektronenenergie von I beträgt 21,986 β (vgl. Tab. 2); die von II' ist der von Struktur II gleich und beträgt 20,558 β , während die von III' sich aus den π -Elektronenenergien von Struktur III und der beiden isolierten Sauerstoffatome ($-\bar{\text{O}}^-$ und das Ester-O) zusammensetzt zu 12,000 + 0,8 + 2,0 = 14,8 β . Beim Übergang von I \rightarrow II' ändert sich somit die π -Elektronenenergie um 1,428 β , beim Übergang von I \rightarrow III' um 7,186 β . Aus diesen Gründen kommt nur dem Angriff des nukleophilen Reagens am β -C-Atom (C 1) im Verlaufe der Titrationsreaktion Bedeutung zu. Daß sich cyclische Acylale, die keinen aktiven H enthalten, mit Basen titrieren lassen, ist somit als eine Basen—Antibasen-Reaktion zu interpretieren, in der das cyclische Acylal durch seine „partielle Elektronenlücke“ (das ist die positive π -Nettoladung) am β -C-Atom als Antibase⁵ reagiert; das Reaktionsprodukt ist daher wie in Formel VII der 2. Mitt. dieser Reihe zu formulieren.

Ähnliche Überlegungen treffen auch für den Umsatz der Struktur III mit nukleophilen Reagentien zu:



Die Gesamt- π -Elektronenenergien betragen hier für III 12,0 β , für IV' 10,344 β und für V 2,0 + 0,8 + 2,0 = 4,8 β . Die Änderungen der π -Elektronenenergien betragen daher für den Ablauf III \rightarrow IV' 1,656 β , für den von III \rightarrow V aber 7,2 β .

Die Frage, warum sich cyclische Acylale der Methylenmalonsäuren, die keinen aktiven H besitzen, titrieren lassen, die entsprechenden Dialkylester aber nicht, ist nach dem oben Gesagten eine Frage der Basenakzeptorstärken der beiden Gruppen von Verbindungen. Der Vergleich der Strukturen I und III gibt hierfür eine qualitative Erklärung.

⁵ J. Bjerrum, Acta chem. scand. 1, 528 (1947); Angew. Chem. 63, 527 (1951).

Die Atome des π -Elektronensystems der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäuren sind durch den Ringschluß relativ starr miteinander verbunden. Da sie — wie eingangs erwähnt — wahrscheinlich eben angeordnet sind, trifft für sie die ideal ebene Struktur I weitgehend zu. In den Dialkylestern dieser Säuren sind die Estergruppen aber beweglich. Infolge der räumlichen gegenseitigen Behinderung der Ester-Alkylgruppen und der Abstoßung der Sauerstoffatome werden die Atome des π -Elektronensystems der Ester nicht eben angeordnet sein. Die Betrachtung von Stäbchen- und *Stuart*-Kalotten-modellen lassen vielmehr auf eine fast vollständige Entkopplung der einen und geringe Entkopplung der anderen Estergruppe schließen. Diese Verhältnisse in den Estern werden durch Struktur III einigermaßen beschrieben, da Struktur III ja auch als π -Elektronen-Teilstruktur einer Methylenmalonsäure angesehen werden kann, in der eine Estergruppe entkoppelt ist. Die geringere positive π -Nettoladung des β -C-Atoms (C 1) in Struktur III (+ 0,107) gegenüber derjenigen in Struktur I (+ 0,185), sowie der größere Unterschied der π -Elektronenenergien zwischen III und IV (1,656 β) als der zwischen I und II (1,428 β) erklären die größere Basenakzeptorstärke von I.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* danke ich die Anregung, diese Arbeit auszuführen, dem Theodor-Körner-Stiftungsfond die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, *Fr. G. Adametz* und Herrn Dr. *J. Swoboda* danke ich ferner wertvolle, anregende Diskussionen des hier behandelten Gegenstandes.