

Zur Elektronenstruktur von Cyclohexa-2,4-dienonen

Von

Peter Schuster

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Januar 1968)

Die Elektronenstruktur von 29 Cyclohexa-2,4-dienonsystemen wurde mit Hilfe einfacher LCAO—MO-Methoden — HMO-Methode und erweiterte HMO-Methode nach *Hoffmann* — berechnet. Neben den Substituenten am π -Elektronensystem des Ringes besitzen auch die Reste am sp^3 -hybridisierten C-Atom des Ringes beachtlichen Einfluß auf die Elektronenverteilung. Die Rechenergebnisse werden mit der Reaktivität von Cyclohexa-2,4-dienonen gegenüber nukleophilen Partikeln verglichen. Hier wird erst bei Berücksichtigung der σ -Elektronen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden erzielt.

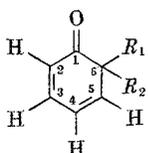
Simple LCAO—MO methods, i.e. the HMO method and the extended HMO method according to *Hoffmann* were used to calculate the electronic structures of 29 cyclohexa-2,4-dienone systems. Substituents of the ring π -electron system as well as those of the sp^3 -hybridized ring carbon atom exert considerable influence on the electron distribution. A comparison of calculated results with the reactivity of cyclohexa-2,4-dienones towards nucleophiles is made. Satisfactory agreement with experimental findings can only be achieved when σ -electrons are considered.

o-Chinolacetate (**2b**) sind durch die *Wessely*-Acetoxylierung von Phenolen recht bequem zugänglich. Die hohe Reaktivität dieser Klasse von Cyclohexa-2,4-dienonen eröffnet neue Synthesewege zu sonst nur schwer zugänglichen Verbindungen. In zwei Referaten^{1, 2} wurde die

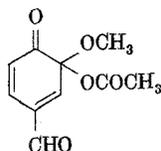
¹ A. J. Waring, „Cyclohexadienones“ in Adv. in Alicycl. Chem. **1**, 129 (1966).

² A. J. Waring, Österr. Chemikerztg. **68**, 232 (1967).

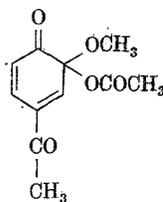
Formelübersicht



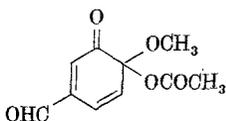
- 1: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$
- 2a: $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{OHC-O}$
- 2b: $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{CH}_3\text{CO-O}$
- 3a: $R_1 = R_2 = \text{OHC-O}$
- 3b: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{CO-O}$



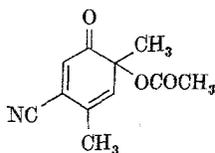
"Vanillin-chinolacetat", 4a



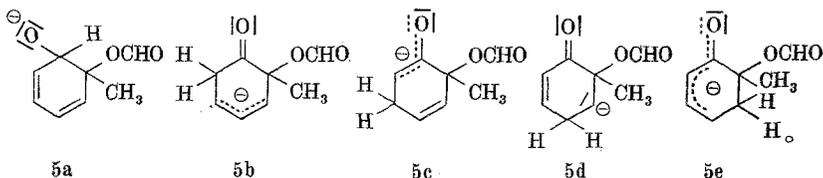
4b



"iso-Vanillin-chinolacetat", 4c



4d



" σ -Komplexe" aus 2a und Hydridion

Chemie der Cyclohexadienone zusammengefaßt. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Reaktionsweisen von *o*-Chinolaceten und strukturell verwandten Verbindungen auf Grund ihrer elektronischen Struktur zu erklären. Die Berechnung der Elektronenverteilung erfolgte einerseits mittels der von *Hückel* entwickelten LCAO—MO-Methode (HMO), andererseits mit der erweiterten HMO-Methode von *Hoffmann*³. Die letztgenannte Methode gestattet auch eine Erfassung der σ -Elektronen der Moleküle.

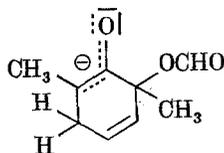
Zur Vermeidung von Unklarheiten in der Bezifferung der Zentren werden hier ebenso wie in den erwähnten Referaten^{1, 2} sämtliche Ver-

³ *R. Hoffmann*, J. Chem. Physics **39**, 1397 (1963).

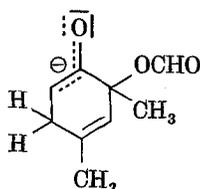
Formelübersicht

6a : 2,6-Dimethyl-o-chinolformiat
 6b : 3,6-Dimethyl-o-chinolformiat
 6c : 4,6-Dimethyl-o-chinolformiat
 6d : 5,6-Dimethyl-o-chinolformiat

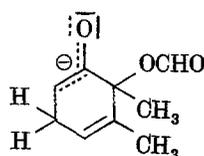
6e : 2,3,6-Trimethyl-o-chinolformiat
 6f : 2,4,6-Trimethyl-o-chinolformiat
 6g : 2,5,6-Trimethyl-o-chinolformiat
 6h : 3,4,6-Trimethyl-o-chinolformiat
 6i : 3,5,6-Trimethyl-o-chinolformiat
 6k : 4,5,6-Trimethyl-o-chinolformiat



7a

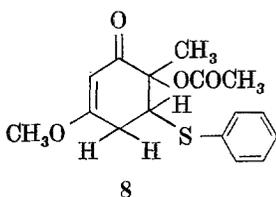


7e



7d

Methylsubstitutionsprodukte des "σ-Komplexes" 5c



8

9a : 2-Methoxy-cyclohexa-2,4-dienon
 9b : 3-Methoxy-cyclohexa-2,4-dienon
 9c : 4-Methoxy-cyclohexa-2,4-dienon
 9d : 5-Methoxy-cyclohexa-2,4-dienon

10a : 2-Nitro-cyclohexa-2,4-dienon
 10b : 3-Nitro-cyclohexa-2,4-dienon
 10c : 4-Nitro-cyclohexa-2,4-dienon
 10d : 5-Nitro-cyclohexa-2,4-dienon

11a : 2-Formyl-cyclohexa-2,4-dienon
 11b : 3-Formyl-cyclohexa-2,4-dienon
 11c : 4-Formyl-cyclohexa-2,4-dienon
 11d : 5-Formyl-cyclohexa-2,4-dienon

12a : 2-Cyano-cyclohexa-2,4-dienon
 12b : 3-Cyano-cyclohexa-2,4-dienon
 12c : 4-Cyano-cyclohexa-2,4-dienon
 12d : 5-Cyano-cyclohexa-2,4-dienon

bindungen als Derivate des Cyclohexa-2,4-dienons beziffert (vgl. Formelübersicht).

HMO-Rechnungen

Eine Betrachtung von Molekülmodellen nach *Dreiding* zeigt, daß der Cyclohexa-2,4-dienonring in den Verbindungen 1 bis 4 ohne großen Fehler als eben angenommen werden kann. Die HMO-Methode erfaßt nur das π -Elektronensystem (vgl. auch S. 1638), das sind je ein $2p_z$ -Atomorbital an den Zentren 1 bis 5 und am Carbonylsauerstoffatom. Die Substituenten des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms 6 gehen in die Rechnung nicht ein.

Tabelle 1. Parameter für Heteroatome und Methylgruppen

Atom	Funktionelle Gruppe	Coulombintegral	Lit.
$\text{=}\overline{\text{O}}$	Carbonyl-	$\alpha + 1,2 \beta$	6
$\text{CH}_3\text{--}\overline{\text{O}}\text{--}$	Methoxy-	$\alpha + 1,65 \beta$	5
$\equiv\text{N} $	Cyano-	$\alpha + 0,3 \beta$	7
$\text{--C}\equiv$	Cyano-	$\alpha + 0,05 \beta$	7
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} (+) \\ \\ (-) \end{array}$	Nitro-	$\alpha + 1,8 \beta$	8
$\begin{array}{c} (-) \\ \\ \text{O} \end{array}$	Nitro-	$\alpha + 1,5 \beta$	8
$\text{O}_2\text{N--C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Nitro-	$\alpha + 0,25 \beta$	8
$\text{H}_3\equiv$	Methyl-	$\alpha - 0,5 \beta$	4
$\text{H}_3\equiv\text{C--}$	Methyl-	$\alpha - 0,1 \beta$	4

Bindung	Funktionelle Gruppe	Resonanzintegral	Lit.
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\overline{\text{O}} \\ \diagdown \end{array}$	Carbonyl-	$2,0 \beta$	6
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\overline{\text{O}}\text{--}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \end{array}$	Methoxy-	$0,9 \beta$	5
$\text{--C}\equiv\text{N} $	Cyano-	$1,5 \beta$	7
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} (+) \\ \\ (-) \end{array}$	Nitro-	$1,1 \beta$	8
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} (+) \\ \\ (-) \end{array}$	Nitro-	$1,6 \beta$	8
$\text{H}_3\equiv\text{C--}$	Methyl-	$2,5 \beta$	4
$\text{H}_3\text{C--C--}$	Methyl-	$0,7 \beta$	4

Um auch die Einflüsse von verschiedenen Substituenten an den C-Atomen 2 bis 5 diskutieren zu können, wurden Nitro-, Carbonyl-, Cyan-, Methyl- und Methoxygruppen als Modells substituenten gewählt. Die π -Elektronensysteme aller Substituenten wurden koplanar mit dem Cyclohexadienonring angenommen. Methylgruppen stellten wir hyperkonjugativ⁴ in Rechnung. Alle verwendeten Parameter für Heteroatome und Methylgruppen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

⁴ C. A. Coulson und V. A. Crawford, J. Chem. Soc. [London] 1953, 2052.

Von den Resultaten der HMO-Rechnung sind die Ladungsverteilung im Grundzustand — π -Elektronennettoladungen (q_i) und π -Bindungs-

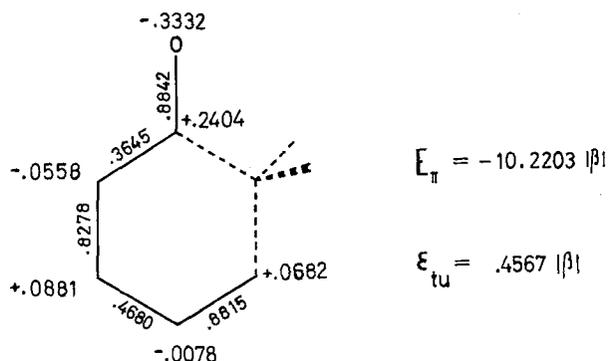


Abb. 1. π -Elektronenstruktur von Cyclohexa-2,4-dienon

ordnungen (p_{ij}) —, die Gesamt- π -Elektronenenergie (E_{π}) und die Energie des tiefsten, unbesetzten π -Elektronen-Molekülorbitals (ϵ_{tu}) in Abb. 1 und in den Tab. 2 bis 6 angegeben.

Tabelle 2. π -Elektronenstruktur von

Position der Methyl- gruppe(n)	Nr.	Nettoladungen					
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0
2	6a	+ 0,2417	— 0,0451	+ 0,0744	— 0,0064	+ 0,0581	— 0,3305
3	6b	+ 0,2391	— 0,0696	+ 0,0912	— 0,0085	+ 0,0686	— 0,3366
4	6c	+ 0,2406	— 0,0544	+ 0,0874	— 0,0033	+ 0,0546	— 0,3328
5	6d	+ 0,2395	— 0,0658	+ 0,0885	— 0,0211	+ 0,0770	— 0,3356
2,3	6e	+ 0,2404	— 0,0582	+ 0,0781	— 0,0072	+ 0,0589	— 0,3338
2,4	6f	+ 0,2418	— 0,0438	+ 0,0736	— 0,0020	+ 0,0447	— 0,3302
2,5	6g	+ 0,2407	— 0,0547	+ 0,0751	— 0,0196	+ 0,0675	— 0,3330
3,4	6h	+ 0,2392	— 0,0683	+ 0,0906	— 0,0039	+ 0,0549	— 0,3362
3,5	6i	+ 0,2382	— 0,0792	+ 0,0915	— 0,0219	+ 0,0773	— 0,3389
4,5	6k	+ 0,2397	— 0,0642	+ 0,0877	— 0,0162	+ 0,0644	— 0,3353

* Alle mono-substituierten und einige di-substituierten π -Elektronensysteme wurden mit einem anderen Parametersatz auch von *Derflinger* berechnet—vgl. *G. Derflinger*, Diss. Univ. Wien (1964). Wir wählten hier andere

Zur Berechnung der in der Diskussion der Reaktionsweisen wichtigen π -Elektronenlokalisierungsenergien (L_π , vgl. S. 1643) für einzelne ausgewählte Verbindungen waren die E_π -Werte einer Reihe von Molekülfragmenten erforderlich. Die Energien dieser π -Elektronensysteme sind in Tab. 7 und 8 zusammengefaßt.

Das π -Elektronensystem des unsubstituierten Cyclohexa-2,4-dienons (Abb. 1) zeigt im Rahmen der HMO-Methode erwartungsgemäß eine alternierende Verteilung der Nettoladungen. Mit zunehmender Zahl der zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem betrachteten Zentrum liegenden Bindungen nehmen die positiven und negativen Ladungen ihrem Betrag nach ab. Substituenten an den Zentren 2, 3, 4 und 5 verändern die genannte Ladungsverteilung zum Teil sehr stark. Als Beispiele sind in Abb. 2 die Elektronenverteilungen für zwei konträr wirkende Substituenten ($-\text{CHO}$ und $-\text{OCH}_3$) graphisch dargestellt. Man kann zwei Typen von Ladungsverteilungen unterscheiden — alternierende und nicht alternierende in bezug auf die Zentren 2, 3, 4 und 5.

Die Energie des tiefsten unbesetzten MO (ϵ_{tu}) kann als grobes Maß für das irreversible Einelektronen-Reduktionspotential einer Verbindung betrachtet werden. Die ϵ_{tu} -Werte in Abb. 1 und den Tab. 2 bis 6 entsprechen ganz den chemischen Erwartungen. Elektronenakzeptoren ($-\text{NO}_2$,

methylsubstituierten Cyclohexa-2,4-dienonen *

p_{12}	π -Bindungsordnungen				p_{01}	Gesamt- π -Elektronen- energie ($ \beta $)	ϵ_{tu} ($ \beta $)
	p_{23}	p_{34}	p_{45}				
0,3553	0,8131	0,4718	0,8795	0,8868	— 14,7732	0,4574	
0,3700	0,8114	0,4576	0,8848	0,8819	— 14,7721	0,4574	
0,3638	0,8302	0,4585	0,8675	0,8845	— 14,7654	0,4569	
0,3679	0,8225	0,4766	0,8590	0,8826	— 14,7868	0,4578	
0,3606	0,7973	0,4613	0,8828	0,8845	— 19,3251	0,4581	
0,3546	0,8155	0,4622	0,8655	0,8871	— 19,3182	0,4577	
0,3585	0,8081	0,4801	0,8573	0,8853	— 19,3395	0,4585	
0,3694	0,8138	0,4483	0,8707	0,8821	— 19,3175	0,4576	
0,3732	0,8063	0,4661	0,8623	0,8803	— 19,3384	0,4585	
0,3671	0,8250	0,4668	0,8455	0,8829	— 19,3322	0,4580	

Parameter⁴, da die *Derflingerschen* Parameter bei der Berechnung der Lokalisierungsenergien (L_π) Schwierigkeiten bereiten.

Tabelle 3. π -Elektronenstruktur von mit Methoxygruppen

Position der Methoxy- gruppe	Nr.	Nettoladungen					
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0
2	9a	+ 0,2436	+ 0,0522	- 0,0588	+ 0,0055	- 0,0435	- 0,3151
3	9b	+ 0,2315	- 0,1927	+ 0,1441	- 0,0184	+ 0,0789	- 0,3637
4	9c	+ 0,2410	- 0,0421	+ 0,0772	+ 0,0507	- 0,0898	- 0,3304
5	9d	+ 0,2325	- 0,1556	+ 0,0966	- 0,1459	+ 0,1789	- 0,3569

Tabelle 4. π -Elektronenstruktur von mit Nitrogruppen

Position der Nitro- gruppe	Nr.	Nettoladungen					
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0
2	10a	+ 0,2508	- 0,1597	+ 0,2509	- 0,0164	+ 0,2078	- 0,3354
3	10b	+ 0,2445	+ 0,1458	- 0,0267	+ 0,0068	+ 0,0385	- 0,2942
4	10c	+ 0,2414	- 0,0663	+ 0,1030	- 0,0948	+ 0,2864	- 0,3342
5	10d	+ 0,2463	+ 0,0963	+ 0,0617	+ 0,1970	- 0,1031	- 0,3011

Tabelle 5. π -Elektronenstruktur von mit Formylgruppen

Position der Formyl- gruppe	Nr.	Nettoladungen					
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0
2	11a	+ 0,2455	- 0,0904	+ 0,1567	- 0,0127	+ 0,1244	- 0,3345
3	11b	+ 0,2414	+ 0,0182	+ 0,0528	- 0,0010	+ 0,0555	- 0,3193
4	11c	+ 0,2409	- 0,0611	+ 0,0950	- 0,0314	+ 0,1540	- 0,3337
5	11d	+ 0,2427	+ 0,0023	+ 0,0759	+ 0,0759	+ 0,0023	- 0,3210

Tabelle 6. π -Elektronenstruktur von mit Cyangruppen

Position der Cyan- gruppe	Nr.	Nettoladungen					
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0
2	12a	+ 0,2457	- 0,0586	+ 0,1102	- 0,0086	+ 0,0887	- 0,3295
3	12b	+ 0,2386	- 0,0338	+ 0,0719	- 0,0048	+ 0,0605	- 0,3306
4	12c	+ 0,2410	- 0,0567	+ 0,0912	- 0,0138	+ 0,1010	- 0,3329
5	12d	+ 0,2403	- 0,0358	+ 0,0808	+ 0,0229	+ 0,0423	- 0,3296

substituierten Cyclohexa-2,4-dienonen

π -Bindungsordnungen					Gesamt- π -Elektronen- energie ($ \beta $)	ε_{tu} ($ \beta $)
p_{12}	p_{23}	p_{34}	p_{45}	p_{01}		
0,3271	0,7862	0,4800	0,8745	0,8960	— 13,8154	0,5473
0,4054	0,7607	0,4348	0,8957	0,8661	— 13,8474	0,5341
0,3604	0,8365	0,4402	0,8403	0,8858	— 13,7962	0,4824
0,3946	0,7910	0,5191	0,7868	0,8700	— 13,8907	0,5851

substituierten Cyclohexa-2,4-dienonen

π -Bindungsordnungen					Gesamt- π -Elektronen- energie ($ \beta $)	ε_{tu} ($ \beta $)
p_{12}	p_{23}	p_{34}	p_{45}	p_{01}		
0,3427	0,7013	0,5152	0,8467	0,8923	— 21,8180	0,2263
0,3306	0,7716	0,4310	0,8938	0,8994	— 21,6981	0,1878
0,3638	0,8416	0,4297	0,7931	0,8847	— 21,7366	0,3113
0,3323	0,8200	0,4883	0,7689	0,8988	— 21,8037	0,1485

substituierten Cyclohexa-2,4-dienonen

π -Bindungsordnungen					Gesamt- π -Elektronen- energie ($ \beta $)	ε_{tu} ($ \beta $)
p_{12}	p_{23}	p_{34}	p_{45}	p_{01}		
0,3490	0,7653	0,4884	0,8680	0,8889	— 15,9532	0,3641
0,3536	0,7952	0,4433	0,8882	0,8892	— 15,9016	0,3603
0,3642	0,8352	0,4427	0,8352	0,8844	— 15,9146	0,4204
0,3520	0,8260	0,4765	0,8260	0,8899	— 15,9544	0,3224

substituierten Cyclohexa-2,4-dienonen

π -Bindungsordnungen					Gesamt- π -Elektronen- energie ($ \beta $)	ε_{tu} ($ \beta $)
p_{12}	p_{23}	p_{34}	p_{45}	p_{01}		
0,3409	0,7635	0,4882	0,8687	0,8914	— 13,9726	0,3835
0,3676	0,7797	0,4366	0,8916	0,8830	— 13,9372	0,3822
0,3631	0,8369	0,4375	0,8287	0,8849	— 13,9336	0,4284
0,3623	0,8172	0,4884	0,8100	0,8851	— 13,9942	0,3523

Tabelle 7. Geradkettige π -Elektronenfragmente zur Berechnung der π -Elektronenlokalisierungsenergien ($L\pi$)

Struktur	π -Elektronenenergien ($ \beta $)				
	$(C)_n-C-O$	$(C)_n-C \equiv H_3$	$O=C-(C)_n-C=O$	$H_3 \equiv C-(C)_n-C \equiv H_3$	$H_3 \equiv C-(C)_n-C=O$
n	Ladung				
0	0	5,3762	4,4160	—	—
1	-1	6,1023	4,5750	—	10,6593
2	0	7,7238	6,5563	13,4340	12,2878
3	-1	8,7457	7,3866	14,6098	13,3027
4	0	10,2203	9,0352	15,9544	14,7868
				11,9448	—

—CHO und —CN) erniedrigen die Energie ε_{tu} und erhöhen damit die Reduzierbarkeit; besonders stark ist ihr Effekt in den Stellungen 3 und 5. Starke Elektronendonatoren (—OCH₃) üben einen gegenteiligen Effekt aus. Der Einfluß von Methylgruppen auf ε_{tu} ist gering; die Veränderungen der ε_{tu} -Werte entsprechen ganz der schwachen Elektronendonatorwirkung von CH₃-Gruppen.

Erweiterte HMO-Rechnungen

Die erweiterte HMO-Methode von *Hoffmann*³ erfaßt auch die σ -Elektronen. Als Basis dieser LCAO—MO-Rechnung werden alle Atomfunktionen der Valenzschale angesetzt. Zur Durchführung der Berechnung müssen die Molekülgeometrie und die Valenzzustandionisierungsenergien der beteiligten Atome bekannt sein.

Die Lösungen der „*Hoffmann*-Rechnung“ sind Eigenwerte und Eigenvektoren des Säkularproblems $|H - \varepsilon \cdot S|$. Als Diagonalglieder (H_{ii}) der Energiematrix H werden hier die Valenzzustandionisierungsenergien nach *Skinner* und *Pritchard*⁹ (Tab. 9) verwendet. Die Nichtdiagonalglieder (H_{ij}) erhält man unter Anwendung der *Wolfsberg—Helmholtz*schen Näherung (1).

⁵ O. E. Polansky und P. Schuster, Mh. Chem. **95**, 281 (1965).

⁶ B. Pullman und A. Pullman, Results of Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol I, p VI, Paris 1960.

⁷ O. E. Polansky und M. Grassberger, Mh. Chem. **94**, 647 (1963).

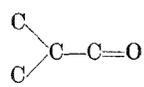
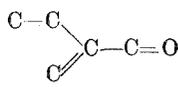
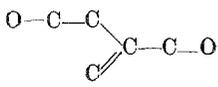
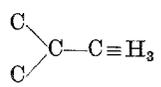
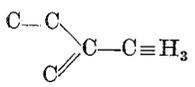
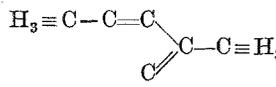
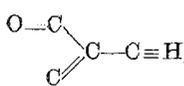
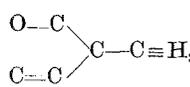
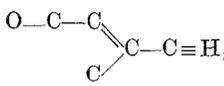
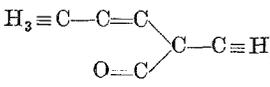
⁸ P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **97**, 1365 (1966).

⁹ H. Skinner und H. Pritchard, Trans. Farad. Soc. **49**, 1259 (1953).

$$H_{ij} = k \cdot \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \cdot S_{ij}. \quad (1)$$

Die Überlappungsintegrale (S_{ij}) werden mit Hilfe von *Slater*schen Einzentrenfunktionen¹⁰ (Orbitalexponenten, vgl. Tab. 9) berechnet. Die

Tabelle 8. Verzweigte π -Elektronenfragmente zur Berechnung der π -Elektronenlokalisierungsenergien (L_{π})

Struktur	Ladung	Gesamt- π -Elektronenenergie ($ \beta $)
	-1	- 8,5074
	0	- 10,1665
	-1	- 14,4261
	-1	- 7,3699
	0	- 9,0180
	0	- 13,5809
	0	- 12,2720
	-1	- 13,2925
	-1	- 13,2897
	-1	- 17,8496

¹⁰ *J. Slater, Physic. Rev.* **36**, 57 (1930).

empirische Konstante k ist hier in Übereinstimmung mit *Hoffmann*³ zu $k = 1,75$ gewählt.

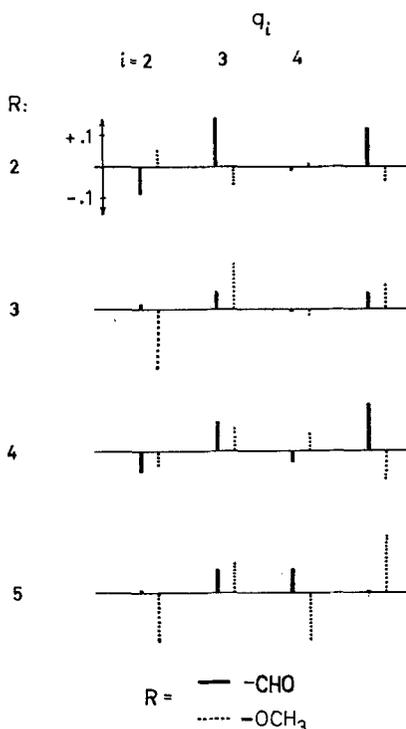


Abb. 2. π -Elektronenverteilung in substituierten Cyclohexa-2,4-dienen bei verschiedenen Stellungen des Substituenten am Ring

Da die Molekülgeometrie der untersuchten Verbindungen nicht aus Beugungsaufnahmen bekannt ist, mußten plausible Annahmen getroffen werden. Die Berechnung der Atomkoordinaten erfolgte mit den in Tab. 10 angegebenen Bindungslängen und Bindungswinkeln¹¹. Wie bereits erwähnt, kann der Cyclohexa-2,4-dienonring ohne großen Fehler als eben angenommen werden. Das C-Atom 1 wurde als Ursprung des Koordinatensystems gewählt (Abb. 3). Unter geringer Modifikation der Bindungswinkel an den Kohlenstoffatomen 1, 5 und 6 errechnet man mit den Bindungsabständen von Tab. 10 die angegebenen Koordinaten für die Ringatome (Tab. 11). Die Substituenten am C-6 wurden so angeordnet, daß bei Beachtung der in Tab. 10 angegebenen Bindungslängen und Winkel möglichst geringe sterische Wechselwirkungen auftreten und starke elektrische Momente (C—O-Bindungsdi-

Tabelle 9. Valenzzustandionisierungsenergien⁹ und Orbitalexponenten für die „*Hoffmann*-Rechnungen“

Atom	Atomfunktion	Valenzzustandionisierungsenergie (eV)	Orbitalexponent
H	1s	13,6	1,000
C	2s	21,4	1,625
	2p	11,4	1,625
O	2s	35,3	2,275
	2p	17,5	2,275

¹¹ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Dist. and Conf. in Molecules and Ions (Chem. Soc., London 1958), S. 1ff.

den Formoxygruppen) nach Möglichkeit kompensiert werden. Die gewählte Geometrie für den Ring und die Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-6 ist in Abb. 3 gezeigt.

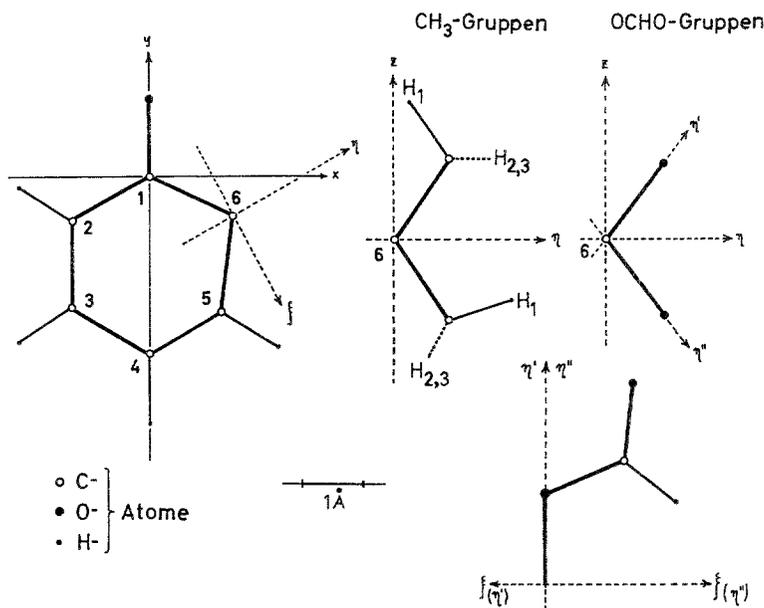


Abb. 3. Gewählte Geometrie für die „Hoffmann-Rechnungen“ in den Verbindungen **1** und **3a**; für **2a** und verwandte Verbindungen wurde die Methylgruppe wie in **1** oberhalb der xy -Ebene und die Formoxygruppe wie in **3a** unterhalb der xy -Ebene angenommen

Um den Einfluß der Substituenten des C-6 auf die Elektronenverteilung an den Ringatomen zu untersuchen, wurden die elektronischen Strukturen von 6,6-Dimethylcyclohexa-2,4-dienon (**1**), von 6-Methyl-o-chinolformiat (**2a**) und o-Chinondiformiat (**3a**) berechnet*. Die Resultate sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Berechnet wurden außerdem noch Dimethyl-o-chinolformiate mit einer Methylgruppe am C-6 und einer weiteren am C-2, bzw. -3, -4 oder -5 (**6a**, **6b**, **6c** und **6d**). Die Koordinaten für die Atome dieser Methylgruppen erhält man mit den in Tab. 10 angegebenen Größen ohne weiteres. Die Rechenresultate enthält Tab. 13.

* Wegen Speicherplatzmangels und um Rechenzeit einzusparen, wurden an Stelle der Acetatreste nur Formiatreste berechnet. Da im folgenden nur Reaktionen betrachtet werden, die nicht an diesen Resten stattfinden, bleibt diese Einsparung ohne größere Folgen auf die Ergebnisse.

Tabelle 10. Bindungslängen und Bindungswinkel für die „Hoffmann-Rechnungen“

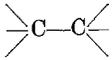
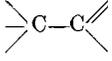
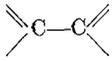
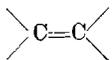
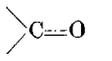
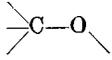
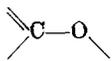
Bindung	Bindungslänge ¹¹ (Å)	Atomanordnung	Bindungswinkel ¹¹
	1,54		109° 28'
	1,52		120°
	1,46		109° 28'
 (conj.)	1,36		120°
	1,09		120°
	1,08		112°
	1,22		
	1,47		
	1,37		

Tabelle 11. Koordinaten der Ringatome und der an diese gebundenen Wasserstoffatome für die „Hoffmann-Rechnungen“ ($z_i = 0$)

Atom-Nr.	Ringatom		Wasserstoffatom	
	x_i	y_i	x_i	y_i
1	0	0	—	—
2	—1,264397	—0,730000	—2,199705	—0,190000
3	—1,264397	—2,090000	—2,199705	—2,630000
4	0	—2,280000	0	—3,900000
5	1,177795	—2,140000	2,113102	—2,680000
6	1,381591	—0,633724	—	—
Carbonyl- sauerstoff	0	1,220000	—	—

Zur Diskussion der Reaktivitäten der einzelnen Verbindungen wurden auch die durch Addition von Hydridion erhaltenen, fiktiven „ σ -Komplexe“ **5a** bis **5e** berechnet, welche man als einfachste Modelle für die Additionsprodukte nukleophiler Partikel an Cyclohexadienone betrachten kann.

Tabelle 12. Elektronenverteilung in verschiedenen Cyclohexa-2,4-dienonen

Substituenten am C-Atom 6	Struktur-Nr.	Nettoladungen im Gesamtsystem (π^* -System)						Gesamtelektronenenergie (eV)	ε_{tu} (eV)		
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0				
CH ₃ — CH ₃ —	1	+1,0235 (+0,5017)	-0,2114 (-0,0838)	+0,0883 (+0,1910)	-0,1655 (-0,0615)	+0,0043 (+0,1444)	-1,3872 (-0,8736)	—	—	882,555 —	9,962
		+1,0564 (+0,5349)	-0,2041 (-0,0789)	+0,1083 (+0,2120)	-0,1371 (-0,0373)	-0,0411 (+0,1338)	-1,3784 (-0,8641)	—	—	1142,820 —	10,259
OCH—O— OCH—O—	3a	+1,0909 (+0,5783)	-0,1990 (-0,0744)	+0,1362 (+0,2400)	-0,1061 (-0,0075)	-0,0665 (+0,1142)	-1,3362 (-0,8482)	—	—	1401,892 —	10,522

Tabelle 13. Elektronenverteilung in Dimethyl-o-chinolforniaten

Position der Methylgruppen	Struktur-Nr.	Nettoladungen im Gesamtsystem (π^* -System)						Gesamtelektronenenergie (eV)	ε_{tu} (eV)		
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_0				
2,6	6a	+1,0454 (+0,5321)	+0,0083 (+0,0035)	+0,0185 (+0,1305)	-0,1286 (-0,0309)	-0,0838 (+0,0912)	-1,3761 (-0,8624)	—	—	1247,052 —	10,219
		+1,0227 (+0,4998)	-0,2788 (-0,1461)	+0,3043 (+0,2786)	-0,1534 (-0,0447)	-0,0482 (+0,1255)	-1,3839 (-0,8696)	—	—	1247,300 —	10,046
3,6	6b	+1,0586 (+0,5370)	-0,1951 (-0,0715)	+0,0933 (+0,2059)	+0,0649 (+0,0365)	-0,1572 (+0,0254)	-1,3779 (-0,8636)	—	—	1247,119 —	10,243
		+1,0275 (+0,5043)	-0,2360 (-0,1108)	+0,1023 (+0,2028)	-0,2203 (-0,1098)	+0,2039 (+0,2209)	-1,3825 (-0,8684)	—	—	1242,672 —	10,126

Durch die Anlagerung des Hydridions entsteht ein neues sp^3 -hybridisiertes C-Atom; für die beiden Substituenten wurden Tetraederwinkel angenommen, an den anderen Atomkoordinaten wurde nichts geändert. Auch für die methylsubstituierten Verbindungen **6a**, **6c** und **6d** wurden die zu **5c** analogen σ -Komplexe **7a**, **7c** und **7d** berechnet. Die Gesamtelektronenenergien aller berechneten σ -Komplexe sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Tabelle 14. Gesamtelektronenenergien der „ σ -Komplexe“ bei der Addition von Hydridion an einige o-Chinolformiate

Struktur-Nr.	Addition an	in Stellung	Gesamtelektronen- energie (eV)
5a	2a	1	— 1168,927
5b	2a	2	— 1167,892
5c	2a	3	— 1168,838
5d	2a	4	— 1167,512
5e	2a	5	— 1168,149
7a	6a	3	— 1272,995
7c	6c	3	— 1273,158
7d	6d	3	— 1268,522

Ergebnisse der „Hoffmann-Rechnungen“

Keine der berechneten Strukturen weist eine Symmetrieebene auf (Abb. 3). Es ist daher nicht korrekt, von σ - oder π -Molekül-Orbitalen im üblichen Sinn zu sprechen. Einige MO enthalten in der Linearkombination jedoch fast ausschließlich die $2p_z$ -Funktionen der Zentren 1 bis 5 und des Sauerstoffatoms am Ring. Derartige MO werden hier als „ π' -Orbitale“ bezeichnet. Als Maß für den „ π' -Charakter“ dieser Orbitale nehmen wir die Summe der Elektronendichten in den genannten $2p_z$ -Atomorbitalen*. Die „ π' -Charaktere“ der im Grundzustand doppelt besetzten „ π' -MO“ und des tiefsten unbesetzten MO sind für die drei Strukturen **1**, **2a** und **3a** in Tab. 15 zusammengefaßt. Das tiefste, unbesetzte MO besitzt stets hohen „ π' -Anteil“. Ebenso kann man bei den beiden höher liegenden, im Grundzustand besetzten Orbitalen durchaus von „ π' -Orbitalen“ sprechen. Ein tiefstes, besetztes „ π' -Elektronenniveau“ läßt sich nur für die Verbindungen **1** und **2a** finden. Im Fall von **3a** verteilt sich der „ π' -Charakter“ auf mehrere Orbitale. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Das entsprechende MO in 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (**1**)

* Wegen der Erfassung der Überlappungsintegrale durch die erweiterte HMO-Methode sind die Ladungsdichten nicht mit den Quadraten der Linearkombinationskoeffizienten (c_{ik}^2) identisch!

Tabelle 15. π' -Charakter einzelner Orbitale in verschiedenen Cyclohexa-2,4-dienonen

Orbital-Nr.*			π' -Charakter			Besetzung im Grund- zustand
1	2a	3a	1	2a	3a	
22	23	24	0,916	0,917	0,949	0
	$\equiv \psi_{tu}$					
24	25	26	0,902	0,921	0,893	2
28	28	29	0,730	0,617	0,927	2
38	39	$\left\{ \begin{array}{l} 39 \\ 40 \\ 41 \end{array} \right\}$	0,987	0,855	$\left\{ \begin{array}{l} 0,140 \\ 0,126 \\ 0,406 \end{array} \right\}$	2

* Die Numerierung erfolgte so, daß das höchste unbesetzte MO die Nummer 1 erhielt. Das tiefste besetzte Orbital hat somit die höchste auftretende Zahl.

enthält fast ausschließlich die 2 p_z-Funktion des Sauerstoffatoms** (Tab. 16). Derartige, nahezu einzentrische MO treten auch in den beiden Formylgruppen am C-Atom 6 auf. Durch die besondere räumliche Anordnung der Sauerstoffatome in **3 a** kombinieren alle diese Orbitale miteinander und es treten mehrere MO mit geringeren π' -Charakter auf (vgl.

Tabelle 16. Vergleich des tiefsten besetzten π -Orbitals in Cyclopentadienon und 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (**1**)

Atom-Nr.*	c_{ik} -Werte des tiefsten π -Orbitals (π' -Orbitals)	
	Cyclopentadienon ¹²	6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (1)
1	0,2131	0,2246
2	0,0261	0,0337
3	0,0061	0,0057
4	0,0061	0,0012
5	0,0261	-0,0012
6	0,9299	0,9167

± verschiedene andere
Atomfunktionen

* Die Bezifferung erfolgte beim Cyclopentadienon in der zu **1** analogen Art; das Atom 6 fällt hier weg.

** Dies ist durch die größere Elektronegativität von O gegenüber C bedingt. Im Cyclopentadienon, wo echte π - und σ -MO auftreten, sind die c_{ik} -Werte ganz ähnlich¹² (Tab. 16).

¹² W. C. Herndon und L. H. Hall, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **7**, 4 (1967).

Tab. 15). Im Extremfall, daß diese Orbitale überhaupt nicht mit anderen kombinieren, würde zufällige Entartung eintreten.

Es erscheint also durchaus gerechtfertigt, im Fall der Cyclohexa-2,4-dienone von einem π' -System zu sprechen, welches die 2 p_z -Atomfunktionen der Zentren 1 bis 5 und des Ringsauerstoffatoms umfaßt. Alle übrigen AO kombinieren zum σ' -Elektronensystem. Die Nettoladungen der π' -Systeme sind bereits in den Tab. 12 und 13 (in Klammern) angeführt. Auf Änderungen der Substitution am C-6 reagiert interessanterweise die π' -Elektronenverteilung in ähnlicher Weise wie die Gesamtelektronenverteilung.

Ersetzt man in **1** oder **2 a** am C-6 eine Methylgruppe durch eine Formoxygruppe, so nimmt die Ladungsdichte an den C-Atomen 2, 3 und 4 ab, am C-5 hingegen zu. Dies hat zur Folge, daß die Polarität der Bindung von C-4 nach C-5 in der Reihe der Verbindungen **1**, **2 a** und **3 a** abnimmt.

Für 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (**1**) liefern die HMO- und die „Hoffmann-Rechnung“ recht ähnliche π - (bzw. π' -) Elektronenverteilungen. Die Ladungstrennungen sind bei der „Hoffmann-Rechnung“ größer; dies ist jedoch nur als Folge der unterschiedlichen Parameter anzusehen.

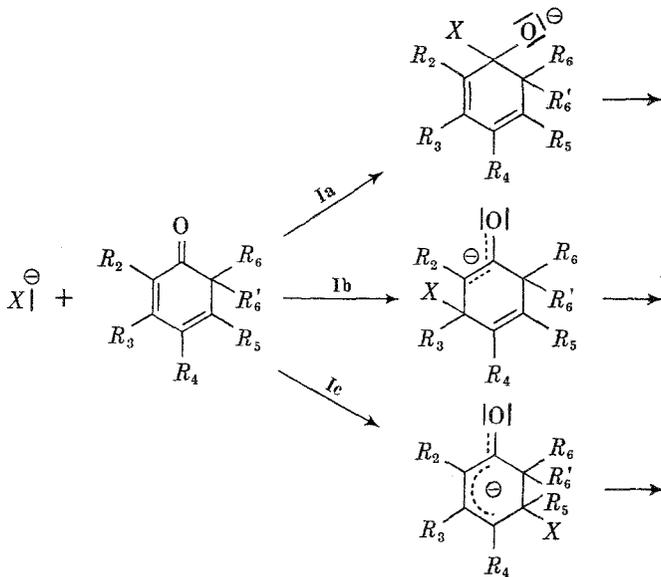
Wie von anderen „Hoffmann-Rechnungen“ her bekannt ist³, besitzen die höchsten besetzten σ' - und π' -MO etwa vergleichbare Energie. Bei den drei genannten Strukturen **1**, **2 a** und **3 a** liegt das höchste, besetzte π' -Niveau sogar etwas tiefer als das höchste besetzte σ' -Niveau. Das tiefste unbesetzte MO ist dagegen stets ein π^* -Niveau. Seine Energie (ε_{tu}), ein Maß für die irreversiblen Einelektronen-Reduktionspotentiale, zeigt bei den einzelnen Strukturen (**1**, **2 a** und **3 a**) recht große Unterschiede (Tab. 12). o-Chinondiformiat (**3 a**) sollte wesentlich leichter reduzierbar sein als 6-Methyl-o-chinolformiat (**2 a**) und dieses wieder leichter als 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon. Die relativen Reduktionspotentiale für **2 a** und seine mono-Methylsubstitutionsprodukte (**6 a** bis **6 d**) entsprechen im wesentlichen den HMO-Resultaten. Nur bei der 2,6-Dimethylverbindung (**6 a**) tritt ein nennenswerter Unterschied auf.

Elektronenstruktur und Reaktivität von o-Chinolacetaten

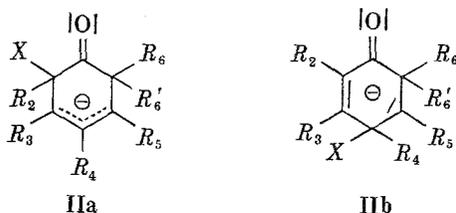
Die mannigfaltigen Reaktionen von Cyclohexa-2,4-dienonen mit Nucleophilen laufen nach mehrstufigen, komplizierten Mechanismen ab. Der primäre Angriff eines Nucleophils an die verschiedenen Zentren des Ringes führt zu zwei Typen von Strukturen:

I. Bei Angriff an den C-Atomen 1, 3 oder 5 kann die im π -Elektronensystem entstehende negative Ladung an den Carbonylsauerstoff gebracht und damit das Anion stabilisiert werden (vgl. auch **5 a**, **5 c** und **5 e**). Im Fall von 1,4-Addition (I b) konnten die primären Additionsprodukte der

Nukleophile $\text{HC}(\text{CN})_2^{\ominus 13}$ und $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2^{14}$ an 6-Methyl- und 4,6-Dimethyl-o-chinolacetat isoliert werden. Auch ein primäres 1,6-Additionsprodukt (8)¹⁵ konnte erhalten werden. In allen anderen Fällen kann man auf die Angriffe an den betreffenden Kohlenstoffatomen nur auf Grund der Konstitution der Endprodukte schließen.



II. Erfolgt der Angriff hingegen an den Zentren 2 oder 4, so entsteht ein substituiertes Allylanion oder Carbanion mit hohem Energieinhalt (vgl. 5 b und 5 d).



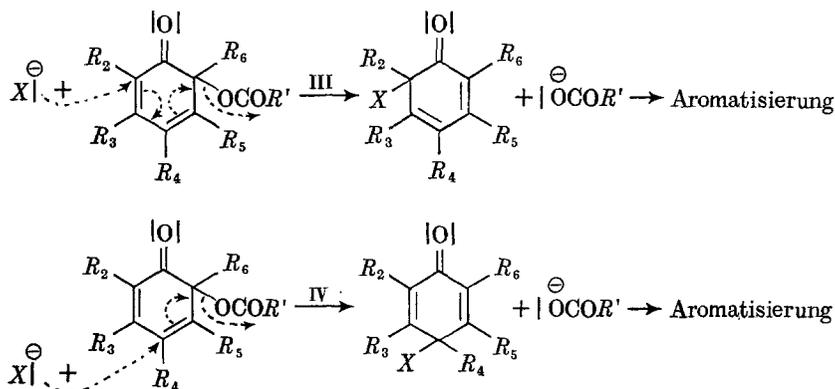
Wenn die Möglichkeit zur Abspaltung eines gut nukleofugen Substituenten vom C-6 (z. B. Acetat- oder Formiat etc.) besteht, bildet sich wahrscheinlich in einem Schritt nach der Art einer $\text{S}_{\text{N}}2^-$ - oder $\text{S}_{\text{N}}2'^-$ -

¹³ W. Specht und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 713 (1959).

¹⁴ G. Kunesch und F. Wessely, Mh. Chem. **96**, 1314 (1965).

¹⁵ V. Guth, Diss. Univ. Wien (1964), p. 11 ff.

Reaktion ein neues Cyclohexadienonssystem. Im Fall einiger S-haltiger Nukleophile (SCN^\ominus , HS^\ominus und RS^\ominus)^{16, 17, 18}, die besonders leicht $\text{S}_{\text{N}2}$ - und $\text{S}_{\text{N}2}'$ -Reaktionen eingehen, überwiegen die Reaktionsweisen III und IV.



Außer bei den erwähnten Beispielen wurde ein derartiger Reaktionsverlauf nur noch bei der Umsetzung von **4 c** und verwandten Verbindungen mit Azidion beobachtet¹⁹ (vgl. S. 1645).

Unter der Annahme, daß der Additionsschritt den für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt darstellt, und dementsprechend alle anderen, zur Aromatisierung des Systems führenden Schritte schneller ablaufen, lassen sich aus der elektronischen Struktur des ursprünglichen Cyclohexa-2,4-dienonderivates und der Additionskomplexe **I a**, **I b**, **I c**, **II a** und **II b** Aussagen über den voraussichtlichen Reaktionsablauf machen. Im Rahmen der gegenwärtig durchführbaren quantenchemischen Berechnungen bleiben auch sämtliche Unterschiede in den entropischen Beiträgen zur freien Aktivierungsenthalpie und damit zur Reaktionsgeschwindigkeit unberücksichtigt. Das gleiche gilt auch für alle Einflüsse, die vom Reaktionsmilieu (Lösungsmittel) ausgeübt werden.

Die HMO-Methode bietet mehrere Möglichkeiten zur Vorhersage von Reaktionsabläufen^{20, 21, 22}. Die Nettoladung (q_i) kann als Maß für die

¹⁶ J. Kotlan und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 118 (1957).

¹⁷ F. Wessely, J. Swoboda und G. Schmidt, Mh. Chem. **91**, 57 (1960).

¹⁸ G. Kunesch und F. Wessely, Mh. Chem. **96**, 1547 (1965).

¹⁹ M. Grossa und F. Wessely, Mh. Chem. **97**, 1384 (1966).

²⁰ R. Brown, Quart. Rev. Chem. Soc. **6**, 63 (1952).

²¹ O. E. Polansky und P. Schuster, „Abschätzung relativer freier Aktivierungsenthalpien mittels der HMO-Methode“ in „Chemische Elementarprozesse“, herausgegeben von H. Hartmann, Springer-Verlag, Berlin, im Druck.

²² L. Salem, „Molecular Orbital Theory of Conjugated Molecules“, W. A. Benjamin, Inc., New York und Amsterdam, 1966, p. 297 und p. 304.

Energieänderung als Folge der beginnenden Annäherung einer geladenen Partikel oder einer Partikel mit Dipolmoment an das Zentrum i angesehen werden (2).

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} \right) d\alpha_i + \text{kleinere Terme} \sim (1 - q_i) d\alpha_i. \quad (2)$$

Die Änderung des Coulombintegrals am Atom i , $d\alpha_i$, als Folge der Annäherung eines Anions oder des negativen Endes eines Dipols ist stets

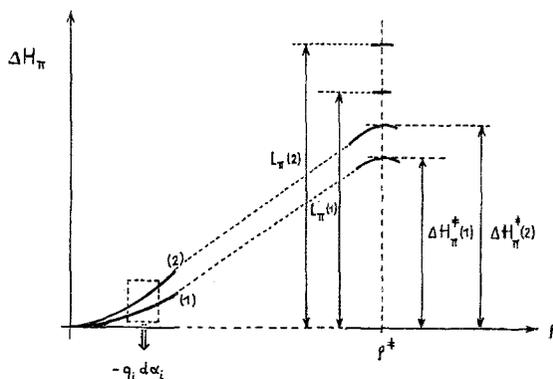


Abb. 4. Mit der HMO-Methode berechenbare Größen und Reaktionsablauf im günstigen Fall der Übereinstimmung

positiv. Bei gleichem Reaktionsverlauf liegt dementsprechend in der ersten Phase der Reaktion die Energiekurve (Abb. 4) für die Zentren mit höheren q_i -Werten tiefer. Die Fehlerquellen beim Schluß von den relativen Lagen der Anfangssituation auf den Übergangszustand werden von *Brown*²⁰ ausführlich diskutiert; Überschneidungen der Energiekurven im Mittelteil (Abb. 4) führen zu falschen Vorhersagen.

Eine zweite Möglichkeit zur Abschätzung der π -Elektronenanteile freier Aktivierungsenthalpien bietet die Berechnung der π -Elektronen-Lokalisierungsenergien (L_π). Durch Ausbilden einer kovalenten Bindung zwischen dem Nukleophil und dem Cyclohexa-2,4-dienonsystem werden die π -Elektronen auf ein, zwei oder drei kleinere π -Elektronensysteme beschränkt. Die Lokalisierungsenergien (L_π) erhält man als die Differenz zwischen der Summe aller π -Elektronenenergien der Teilsysteme und der Energie des ursprünglichen Cyclohexadienons (3):

$$L_\pi \equiv \sum_n E_{\pi, \text{Teilsysteme des Additionskomplexes}} - E_{\pi, \text{Ausgangssystem}} \quad (3)$$

Auch die Lokalisierungsenergien können nur als grobes Maß für die Energien der tatsächlichen Übergangszustände betrachtet werden. Im

Tabelle 17. π -Elektronen-Nettoladung und Lokalisierungsenergien (L_π) einiger Cyclohexa-2,4-dienone mit Methylgruppen im Rahmen der HMO-Rechnung

Position der Methylgruppe(n)	Struktur-Nr.	Nettoladungen					π -Elektronenlokalisierungsenergie (L_π) in der Position ($ \beta $)				
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	1	2	3	4	5
	2a	+ 0,240	- 0,056	+ 0,088	- 0,008	+ 0,068	3,348	2,016	2,118	2,497	1,475
2	6a	+ 0,242	- 0,045	+ 0,074	- 0,006	+ 0,058	3,338	2,153	2,114	2,501	1,481
3	6b	+ 0,239	- 0,070	+ 0,091	- 0,009	+ 0,069	3,354	2,009	2,254	2,484	1,482
4	6c	+ 0,241	- 0,054	+ 0,087	- 0,003	+ 0,055	3,347	1,989	2,107	2,626	1,463
5	6d	+ 0,240	- 0,066	+ 0,089	- 0,021	+ 0,077	3,352	2,024	2,128	2,488	1,625
2,4	6f	+ 0,242	- 0,044	+ 0,074	- 0,002	+ 0,045	3,337	2,156	2,103	2,630	1,469

allgemeinen liegt der durch die Lokalisierungsenergie beschriebene π -Elektronenzustand energetisch höher als der aktivierte Komplex.

Lieferten die beiden erwähnten Methoden gleiche Vorhersagen in bezug auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten, so kann das Ergebnis als verlässlich angesehen werden^{20, 22}.

Im Fall der hier betrachteten o-Chinolacetate (Modelle **2a**, **6a** bis **6d** und **6f**) trifft dies nicht zu (Tab. 17). Der größten π -Elektronennettoladung (q_1) steht auch der höchste L_π -Wert gegenüber. Die Lokalisierungsenergien sind in allen genannten Strukturen für den Angriff am C-5 (1,6-Addition) am geringsten. Gerade die 1,6-Addition tritt aber bei diesen o-Chinolacetaten nur dann auf, wenn die Stellung 3 durch einen Substituenten besetzt ist, der die Aromatisierung verhindert (**6b**)^{23, 24}. Diese prinzipiellen Unstimmigkeiten legten die Vermutung nahe, daß bei diesen Cyclohexa-2,4-dienonen auch die σ -Elektronen für die relativen Aktivierungsgrößen entscheidende Beiträge leisten.

Bei einigen substituierten Cyclohexa-2,4-dienonen ist jedoch eine Vorhersage möglich: So läßt sich bei dem Modell für das „Vanillin-chinolacetat“, 4-Formyl-6-methoxy-6-acetoxy-cyclohexa-2,4-dienon (**4a**), ein Angriff am C-3 gegenüber dem C-5 mit großer Sicherheit ausschließen, da q_1 in Stellung 5 größer, L_π aber geringer als in Stellung 3 ist (Tab. 18). Ein Primärangriff an den Zentren 2 und 4 ist wegen

²³ F. Langer, F. Wessely, W. Specht und P. Kletz, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

²⁴ J. Leitich und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 116 (1964).

der negativen Werte von q_i und des hohen Betrages von L_π an diesen Stellen sehr unwahrscheinlich. Wegen der unterschiedlichen Übergangszustände (Typ I und Typ II bzw. III oder IV) können natürlich die Zahlenwerte für Angriffe an den Zentren 2 und 4 einerseits und 1, 3 und 5 andererseits nicht unmittelbar miteinander verglichen werden.

Tabelle 18. π -Elektronen-Nettoladungen und Lokalisierungsenergien (L_π) von 3-Formyl- und 4-Formyl-cyclohexa-2,4-dienon im Rahmen der HMO-Rechnung

Atom-Nr.	3-Formyl-cyclohexadienon		4-Formyl-cyclohexadienon	
	q_i	$L_\pi (i)$ ($ \beta $)	q_i	$L_\pi (i)$ ($ \beta $)
1	+ 0,241	3,335	+ 0,241	3,348
2	+ 0,018	1,780	- 0,061	2,031
3	+ 0,053	2,423	+ 0,095	2,089
4	- 0,001	2,468	- 0,031	2,815
5	+ 0,056	1,476	+ 0,154	1,305

Man beobachtet tatsächlich bei der Reaktion von CN^\ominus mit **4 a** in Dimethylformamid die sonst nur selten auftretende 1,6-Addition mit Primärangriff am C-5. Führt man die Reaktion in CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Lösungsmittel aus, so greift das CN^- im ersten Schritt am Carbonylkohlenstoffatom C-1 an²⁵. Azidion und **4 a** reagieren in Übereinstimmung mit den Rechendaten gleichfalls unter 1,6-Addition¹⁹.

Das Modell für „Isovanillin-chinolacetat“, 3-Formyl-6-methoxy-6-acetoxy-cyclohexa-2,4-dienon (**4 c**), weist eine von **4 a** stark abweichende Ladungsverteilung auf (Tab. 18). Einer Zunahme von Elektronendichte und L_π am C-5 steht eine Abnahme beider Größen für die Zentren 2 und 4 gegenüber. Für einen nukleophilen Angriff (S_{N}' oder S_{N}'') ist 2 viel besser geeignet als 4, was sich sowohl in den L_π - als auch in den q_i -Werten äußert. Bei der Umsetzung mit N_3^\ominus tritt auch tatsächlich S_{N}'' -Reaktion ein¹⁹. Auch die in bezug auf die π -Elektronenstruktur mit **4 c** nahe verwandte Verbindung **4 d** reagiert mit N_3^\ominus in analoger Weise¹⁹.

Wenn auch in den genannten Fällen mit konjugativ stark wirksamen Substituenten ($-\text{CHO}$, $-\text{CN}$) an den Cyclohexa-2,4-dienonen die π -Elektronenstruktur ein besseres Verständnis der eintretenden Reaktionen geben kann, müssen andere Fragen unbeantwortet bleiben. Dazu gehören die Lösungsmittelabhängigkeit, die mitunter sehr stark ausgeprägt ist²⁵, und die Tatsache, daß 4-Acetyl-6-methoxy-6-acetoxy-cyclohexa-2,4-dienon (**4 b**) mit CN^\ominus erwartungsgemäß unter 1,6-Addition reagiert, N_3^\ominus hingegen am Zentrum 3 gebunden wird²⁶. Die Ursache dieses Unter-

²⁵ F. Wessely und M. Grossa, Mh. Chem. **97**, 570 (1966).

²⁶ M. Grossa, Diss. Univ. Wien, 1967.

schiedes ist wohl im ungleichen Raumbedarf der beiden Nucleophile zu suchen.

Mit Hilfe der nach *Hoffmann* erweiterten HMO-Methode wurden die hypothetischen σ -Additionskomplexe von Hydridion* und einigen o-Chinolformiaten berechnet, um zu sehen, wieweit eine Erfassung der σ -Elektronen durch die Rechnung die unbefriedigenden Resultate der HMO-Methode (vgl. Tab. 17) verbessern kann. Diese fiktiven σ -Komplexe (**5 a** bis **5 e** und **7 a**, **7 c** und **7 d**) entsprechen zwar nicht exakt den Übergangszuständen für die Additionsreaktionen, besitzen aber in ihrem elektronischen Aufbau Ähnlichkeit mit diesen. Der Energieunterschied

$$\Delta E = E_{\sigma\text{-Komplex}} - E_{\text{H}^\ominus} + (E_{\text{Cyclohexadienon}}) \quad (4)$$

wird als genähertes Maß für den elektronischen Anteil der Aktivierungsenthalpien (ΔH^\ddagger) betrachtet und als repräsentative Größe für den Reaktionsablauf angesehen.

Tabelle 19. Vergleich der ΔE -Werte mit experimentellen Befunden²⁷

Struktur-Nr.	Atom-Nr.	ΔE (eV)	ϵ_{tu} (eV)	Ausbeute an reduziertem o-Chinolacetat (% d.Th.)
2 a	1	1,0930	— 10,259	5,5
	2	2,1279		
	3	<u>1,1819</u>		
	4	2,5080		
	5	1,8709		
6 a	3	<u>1,2570</u>	— 10,219	39,4
6 c	3	<u>1,1607</u>	— 10,243	6,4
6 d	3	<u>1,3502</u>	— 10,126	30,8
3 a	—	—	— 10,522	5,4

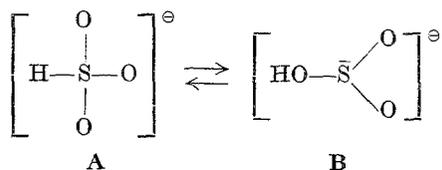
(zum Vergleich)

Tab. 19 enthält die ΔE -Werte für die Addition von H^\ominus an verschiedenen Stellen des 6-Methyl-o-chinolformiaten (**2 a**). Die geringsten ΔE -Werte treten für die Addition in den Stellungen 1 und 3 auf. Im Molekül ist die Stellung 1 gegenüber der Stellung 3 aus sterischen Gründen noch durch die Nachbarschaft des zwei Substituenten tragenden C-6 benachteiligt. Abgesehen von den S_N^- - und S_N'' -Reaktionen schwefelhaltiger Nucleophile

* Hydridion wurde als nucleophile Partikel gewählt (vgl. Fußnote auf S. 1635), um Rechenarbeit zu sparen.

werden am 6-Methyl-o-chinolacetat je nach der Art der angreifenden Partikel Additionen an diesen beiden Stellungen beobachtet. Die 1,4-Addition stellt, wie erwähnt, bei weitem die häufigste Reaktionsweise dar.

Die Rechenergebnisse für die Dimethyl-o-chinolformiate (**6 a**, **6 c** und **6 d**) sind ebenfalls in Tab. 19 angegeben und mit den Reaktivitäten der entsprechenden o-Chinolacetate gegenüber Hydrogensulfition verglichen. *Wessely* und *Silhan*²⁷ fassen diese Reaktion als Konkurrenz zwischen 1,2- und 1,4-Addition auf, wobei in Stellung 1 die Form **A** des HSO_3^\ominus -Ions als Hydriddonator, in Stellung 3 hingegen die tautomere Form **B** reagiert:



Je höher der ΔE -Wert für die 1,4-Addition ist, um so mehr Reduktionsprodukt wäre zu erwarten. Dies wird durch die unterschiedlichen Ausbeuten an den durch Reduktion entstandenen Methylphenolen (Tab. 19) recht gut bestätigt. Eine Betrachtung von Tab. 19 unterstützt zusätzlich noch die gegebene Deutung des Reaktionsablaufs: zwischen den irreversiblen Einelektronen-Reduktionspotentialen (ϵ_{tu}) und den Ausbeuten an Reduktionsprodukt besteht kein Zusammenhang (vgl. die Werte für **2 a** und **3 a**). Die Reduktion des o-Chinondiacetats (**3 b**) und der o-Chinolacetate kann daher nicht durch eine direkte Elektronenübertragung von HSO_3^\ominus an das Cyclohexa-2,4-dienon eingetreten sein.

Diskussion

Die HMO-Methode gestattet nur in einigen wenigen Fällen korrekte Aussagen in bezug auf den Reaktionsablauf. π -Elektronennettoladungen und π -Elektronenlokalisierungsenergien führen zu einander widersprechenden Ergebnissen. Durch eine Erfassung der σ -Elektronen werden die Ergebnisse wesentlich verbessert. Die Reaktionsweisen von 6-Methyl-o-chinolacetat und seinen Methylsubstitutionsprodukten werden gut erklärt.

Die Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-6 besitzen einen beachtlichen Einfluß auf die Ladungsverteilung und damit auch auf den Ablauf der Primäraddition. Der Einfluß der beiden Substituenten auf die Weiterreaktion ist gleichfalls entscheidend — Möglichkeit zur Aromatisierung bei gut nukleofugen Substituenten. Dies geht jedoch über die hier angebotenen Betrachtungen hinaus.

²⁷ *F. Wessely* †, *W. Silhan* und *O. E. Polansky*, *Mh. Chem.* **99**, im Druck.

Zweifellos werden die errechneten Zahlenwerte bei einer Änderung der Parameter (Orbitalexponenten und Coulombintegrale in der „*Hoffmann-Methode*“) und der Molekülgeometrie auch geändert werden. Da jedoch bei einer solchen Variation alle Strukturen in ähnlicher Weise beeinflusst werden, erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die relativen Energie-lagen weitestgehend unverändert bleiben.

Rechendetails

Die HMO-Rechnungen wurden mit dem Computerprogramm FIJAC II von *Derflinger* an der elektronischen Rechenanlage der Universität Wien (*Bourroughs* „Datatron 205“) durchgeführt. Das von *Hoffmann*³ verfaßte Programm wurde zur Verwendung an der Rechenanlage der Technischen Hochschule Wien (IBM 7040) leicht modifiziert.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *F. Wessely* †, dem emer. Vorstand des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Wien, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse und die vielen wertvollen Diskussionen herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky*, dem Vorstand des Instituts für Theoretische Chemie der Universität Wien, danke ich für sein Wohlwollen und das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Den Vorständen des Instituts für Numerische Mathematik an der Techn. Hochschule Wien und des Instituts für Statistik an der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *H. J. Stetter* und Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, bin ich für die Erlaubnis, die Rechenanlagen benutzen zu dürfen, und für die großzügige Zuteilung von Rechenzeiten zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. *G. Derflinger* danke ich für die Überlassung seines Computerprogrammes FIJAC II.