

Kinetische Untersuchungen und LCAO—MO-Berechnungen der Dienon—Phenol-Umlagerung

Von

H. Hemetsberger

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

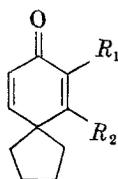
(Eingegangen am 5. Februar 1968)

Der Einfluß von Substituenten auf die Dienon—Phenol-Umlagerung wird mittels kinetischer Messungen untersucht. Mit Hilfe der einfachen LCAO—MO-Methode werden die π -Elektronenstrukturen der Dienone und der modellmäßig festgelegten aktivierten Komplexe berechnet. Die Differenzen der π -Elektronenenergien zwischen den Dienonen und aktivierten Komplexen werden als Maß für die Umlagerungsfreudigkeit angenommen und mit den Geschwindigkeitskonstanten verglichen.

The kinetics of the dienone-phenol rearrangement was used to determine the influence of substituents. π -electron structures of dienones and transition state models were calculated by means of the simple LCAO—MO method. π -electron energy differences between dienones and transition states, assumed to be a measure for rearrangement tendency, are compared to rate constants.

Eine große Anzahl von Untersuchungen über die Dienon—Phenol-Umlagerung an verschiedensten Substraten und unter unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen wurden in den letzten Jahren veröffentlicht. Nichtsdestoweniger wurden wenig theoretische Untersuchungen zur Korrelation der experimentellen Ergebnisse mit quantenmechanischen Resultaten durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeit war daher, die Zusammenhänge zwischen der Umlagerungsfreudigkeit von Dienonen mit verschiedenen Substituenten am ungesättigten Teil des Dienons und den Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen zu untersuchen.

In einer früheren Arbeit¹ war der beträchtliche Unterschied an Umlagerungsfreudigkeit des 7- (I) bzw. 6-Methoxy-spiro[4.5]deca-6,9-dien-8-ons (II) aufgefallen.



- I: $R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{H}$
 II: $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OCH}_3$
 III: $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$
 IV: $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$
 V: $R_1 = R_2 = \text{H}$

I lagerte so leicht um, daß die Isolierung große Schwierigkeiten bereitete; II hingegen erwies sich als sehr stabil. Es erschien daher von Interesse, den Einfluß von Substituenten auf die Dienon—Phenol-Umlagerung zu studieren. Als geeignet erwiesen sich für eine kinetische Untersuchung neben II das 7-Methyl-spiro[4,5]deca-6,9-dien-8-on (III), 6-Methyl-spiro[4,5]deca-6,9-dien-8-on (IV) und das unsubstituierte Spiro[4,5]deca-6,9-dien-8-on (V). I mußte ausgeschieden werden, da es nicht in der für die kinetische Untersuchung erforderlichen Reinheit dargestellt werden konnte. Diese Verbindungen zu untersuchen, erschien sinnvoll, da bei allen die sterischen Verhältnisse vergleichbar sind und die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit nur auf die verschiedenartige Elektronenverteilung im Übergangszustand zurückzuführen sein muß. Zu berücksichtigen wäre jedoch, daß sich V in zwei Richtungen umlagern kann — in beiden Fällen entsteht das gleiche Produkt — und damit eine erhöhte Umlagerungswahrscheinlichkeit besitzt als die anderen hier untersuchten Verbindungen, die sich nur in *einer* Richtung umlagern.

Kinetik der Dienon—Phenol-Umlagerung

Die Dienon—Phenol-Umlagerung der untersuchten Verbindungen zeigt eine Kinetik erster Ordnung, die der Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c \cdot h_0$$

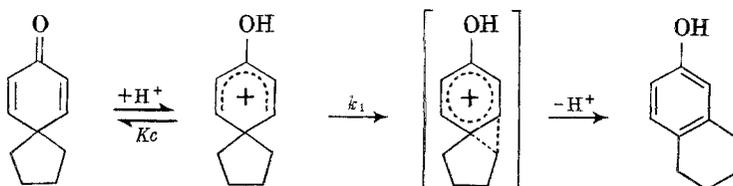
gehört, wobei k das Produkt der Protonisierungskonstante K_c und der Geschwindigkeitskonstante k_1 bedeutet und h_0 die *Hammettsche* Aciditätsfunktion ist.

Diese Kinetik steht in vollem Einklang mit dem Mechanismus der Reaktion, der von *Woodward* und *Singh*² bzw. *Bordwell*, *Keith* und *Wellmann*³ für diese Reaktion angenommen wurde.

¹ A. Wacek und H. Hemetsberger, Mh. Chem. **97**, 744 (1966).

² R. B. Woodward und T. Singh, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 494 (1950).

³ F. G. Bordwell und K. M. Wellmann, J. Org. Chem. **29**, 509 (1964).



Die Abhängigkeit von k (bei 30° C) von der Aciditätsfunktion ist für die Verbindungen III, IV und V in Abb. 1 dargestellt.

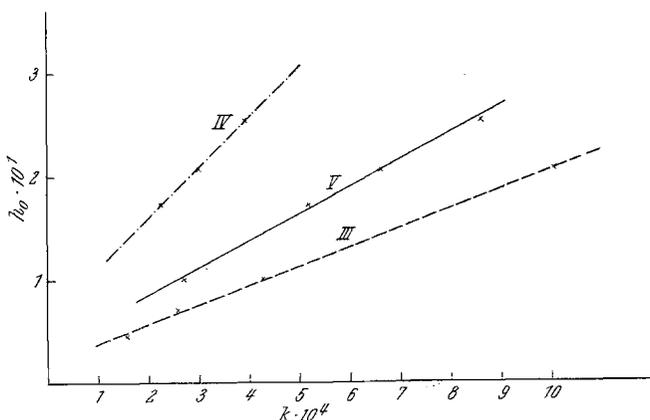


Abb. 1

Die Umlagerungen wurden in 80proz. Methanol mit unterschiedlichem Gehalt an Schwefelsäure durchgeführt und der Reaktionsablauf UV-spektroskopisch verfolgt. Bei den Dienonen III, IV und V wurde die zeitliche Abnahme der molaren Extinktionskoeffizienten der starken Banden bei 242—245 μ zur Bestimmung der Konzentration herangezogen. Bei II war es jedoch zweckmäßiger, die Bande des delokalisierten Kations, 253 μ , zur Messung heranzuziehen, da II als wesentlich stärkere Base unter den angewandten Versuchsbedingungen schon weitgehend in die konjugierte Säure des Dienons übergegangen war.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung zusammengefaßt.

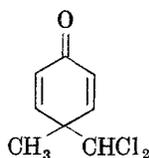
Weiterhin wurde das 4-Dichlormethyl-4-methylcyclohexa-1,4-dien-3-on (VI) einer neuerlichen Untersuchung unterzogen. *Budzikiewicz*⁴ versuchte, diese Verbindung umzulagern und stellte fest, daß sie auch in konz. Schwefelsäure bei 50° C stabil sei und aus dieser durch Verdünnen

⁴ H. *Budzikiewicz*, *Tetrahedron Letters* 7, 12 (1960).

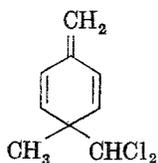
Tabelle 1

Verbindung	Temp., °C	$h_0 \cdot 10$	$k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$
II	45	12,1	0,169
II	50	12,1	0,284
II	55	12,1	0,484
III	30	0,44	1,58
III	30	0,71	2,58
III	30	1,00	4,24
III	30	2,04	10,06
III	25	1,00	2,57
III	35	1,00	7,69
IV	30	1,72	2,24
IV	30	2,04	2,98
IV	30	2,51	3,92
IV	25	2,51	2,27
IV	35	2,51	7,21
V	30	2,51	8,25
V	30	1,00	2,77
V	30	1,72	5,19
V	30	2,04	6,64

mit Wasser unverändert wieder isoliert werden könne. Da *Auwers*⁵ das 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dien-4-methylen (VII) in konz. Schwefelsäure in den 2,4-Dimethylbenzaldehyd überführen konnte, war schwer einzusehen, daß dies unter ähnlichen Bedingungen bei VI nicht möglich sein sollte.



VI



VII

Im Gegensatz zu *Budzikiewicz* fanden wir, daß VI das Absorptionsmaximum bei 231 m μ hat. Das von *Budzikiewicz* angegebene Spektrum für VI entspräche eher dem Spektrum des 3-Methylsalicylaldehyds.

Tatsächlich gelang es, VI in konz. H₂SO₄ bei 50° zu etwa 90% in 40 Stunden umzulagern. Das Umlagerungsprodukt konnte isoliert werden und war mit 4-Hydroxy-2-methylbenzaldehyd identisch. Es liegt allerdings auch hier, wie *Auwers* schon für VII vermutet hat, die Annahme nahe, daß die CHCl₂-Gruppe vorerst zur CHO-Gruppe hydrolysiert wird und

⁵ K. v. *Auwers* und K. *Ziegler*, Ann. Chem. **425**, 243 (1921).

anschließend erst die Wanderung der Methylgruppe erfolgt. Auf eine kinetische Untersuchung der Umlagerung von VI wurde verzichtet, da die Reaktion zu langsam verlief.

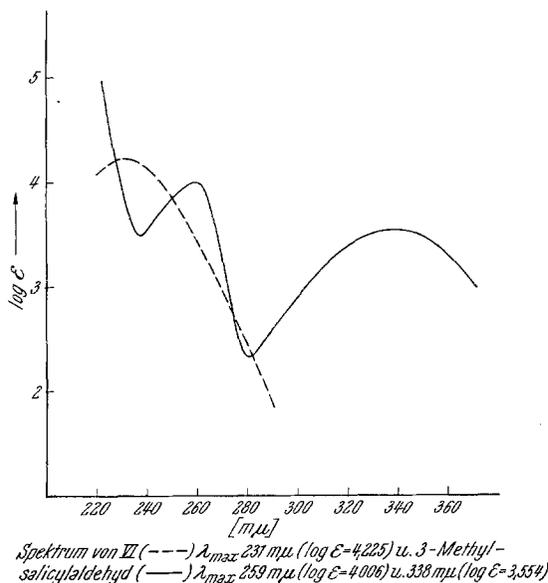
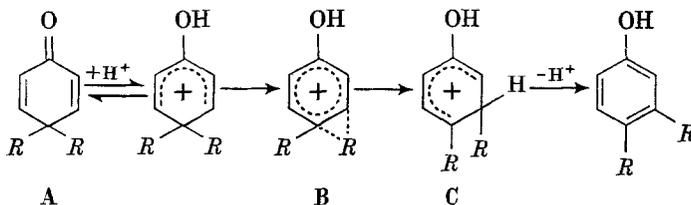


Abb. 2

LCAO—MO-Berechnungen

Legt man den Mechanismus der Dienon—Phenol-Umlagerung einer HMO-Berechnung zugrunde, so sollte die Differenz der π -Elektronenenergien des Dienons (A) und der Zwischenstufe (C) ein Maß für die Umlagerungsfreudigkeit sein, da für die hier untersuchten Verbindungen die Differenzen der σ -Elektronenenergien angenähert gleich sein sollte.



Die Gesamtenergiedifferenz ΔE ist damit durch den Ausdruck

$$\Delta E = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi}$$

gegeben.

Um den Einfluß der Heteroatome auf das π -Elektronensystem berücksichtigen zu können, wurden geeignete Coulomb- (α_X) und Resonanzintegrale (β_{CX}) gewählt. Nach der Definition ist das Coulombintegral α_X für das Heteroatom X und das Resonanzintegral β_{CX} mit dem Standardcoulomb- (α) und Standardresonanzintegral (β) für Benzol durch die folgenden Gleichungen verknüpft.

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta.$$

Folgende Parameter wurden bei der Berechnung der π -Elektronenstrukturen verwendet:

Coulombintegral des Carbonyl-O	$\alpha_o = \alpha + 1,20 \beta^6$
Coulombintegral des Methoxy-O	$\alpha_o = \alpha + 1,65 \beta^7$
Coulombintegral des Hydroxy-O	$\alpha_o = \alpha + 2,00 \beta^6$
Resonanzintegral der C=O-Doppelbindung	$\beta_{C=O} = 2,00 \beta^6$
Resonanzintegral der C—O-Einfachbindung	$\beta_{C-O} = 0,90 \beta^6$
Methylgruppe (induktiv)	$\alpha_x = \alpha - 0,15 \beta^8$.

Es wurde angenommen, daß die Methylgruppe lediglich einen induktiven Effekt auf das π -Elektronensystem ausübt — induktives Modell der Hyperkonjugation —, wobei für das C-Atom, an das die Methylgruppe gebunden ist, ein Parameter $h = -0,15$ angenommen wurde.

Aus den unter Benützung dieser Parameter erhaltenen Energieeigenwerten der Molekülorbitale wurden die Gesamt- π -elektronenenergien, die in Tab. 2 dargestellt sind, berechnet. Die Zahlenwerte sind in Einheiten des Resonanzintegrals β angegeben. Zur Berechnung der Delokalisierungsenergien E_D wurden die Energien für ein in einer Bindung streng lokalisiertes π -Elektron in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Parametern benutzt.

C=C-Doppelbindung	1,000 β
C=C—CH ₃	0,930 β
C=O-Doppelbindung	2,688 β
Einsames Elektronenpaar am Hydroxy-O	2,000 β
Einsames Elektronenpaar am Methoxy-O	1,650 β .

Die Delokalisierungsenergien sind ebenfalls in Tab. 2 angegeben, wie auch die Anregungsenergien δE_1 für die ersten und δE_2 für die zweiten Übergänge für die Spirodienone in Einheiten von β . β wurde ein Wert

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

⁷ O. E. Polansky und P. Schuster, Mh. Chem. 95, 281 (1964).

⁸ O. E. Polansky, Mh. Chem. 94, 43 (1963).

von 26 200 cm^{-1} zugrunde gelegt. Die berechneten Absorptionsmaxima stimmen gut für die ersten Anregungen überein.

Tabelle 2

	I	II	III	IV	V
E in $[\beta]$	13,639	13,721	9,907	9,928	10,057
E_D in $[\beta]$	0,964	1,045	0,671	0,692	0,681
δE_1 in $[\beta]$	—	1,374	1,557	1,529	1,570
δE_1 in cm^{-1}	—	36,100	40,900	40,100	41,200
$\lambda_{\text{ber.}}$ in $\text{m}\mu$	—	277	244	249	243
$\lambda_{\text{beob.}}$ in $\text{m}\mu^*$	—	276	243	245	242
δE_2 in $[\beta]$	—	1,675	—	—	—
δE_2 in cm^{-1}	—	44,000	—	—	—
$\lambda_{\text{ber.}}$ in $\text{m}\mu$	—	228	—	—	—
$\lambda_{\text{beob.}}$ in $\text{m}\mu^*$	—	235	—	—	—

* Gemessen in Methanol.

Die Differenz der π -Elektronenenergien der Strukturen A und C, $\Delta E_{(A-C)}$, sind in Tab. 3 dargestellt. Diese Differenzen sollten, wie eingangs erwähnt, ein Maß für die Umlagerungsfreudigkeit sein. Vergleicht man die π -Elektronenenergiedifferenzen für die einzelnen Spirodienone mit den in Tab. 1 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten, so sieht man, daß die Relation richtig wiedergegeben wird.

Tabelle 3. Energien der Strukturen B und C und π -Elektronenenergiedifferenzen in Einheiten von β

	I	II	III	IV	V
$E_{\pi(B)}$	17,550	17,549	13,801	13,799	13,938
$E_{\pi(C)}$	13,468	13,284	9,610	9,565	9,710
$\Delta E_{(A-B)}$	-3,911	-3,829	-3,894	-3,871	-3,881
$\Delta E_{(A-C)}$	0,172	0,436	0,297	0,363	0,347

Alternativ wurde versucht, die π -Elektronenenergiedifferenzen der Strukturen A und B, $\Delta E_{(A-B)}$, als Maß für die Reaktivität heranzuziehen. Obzwar das wandernde Kohlenstoffatom, das sp^3 -hybridisiert ist, sowohl σ - als auch π -artig mit den beiden p_z -Orbitalen der Ringkohlenstoffatome überlappt und damit über der Ringebene zu liegen kommt, ergaben Berechnungen, bei denen für die C—R-Bindung annäherungsweise $k = 1,0$ angenommen wurde, das gleiche Bild, wie es aus den Berechnungen der π -Elektronenenergiedifferenzen, $\Delta E_{(A-C)}$, resultierte.

Die π -Elektronenenergiedifferenzen, $\Delta E_{(A-B)}$, sind ebenfalls in Tab. 3 dargestellt.

Berechnungen für die Verbindung VI zeigten, daß die π -Elektronenenergiedifferenz der Strukturen A und B für eine wandernde Methylgruppe kleiner ist als für eine wandernde CHCl_2 -Gruppe. Die Differenz für eine wandernde Methylgruppe ist jedoch kleiner, als für V berechnet wurde. Dies würde bedeuten, daß sich VI schneller als V umlagern sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall und deutet darauf hin, daß ΔE_σ für die Umlagerung der Spirodienone für VI nicht angewandt werden kann.

Etwas anders liegen wahrscheinlich die Verhältnisse bei Spiro[5,5]-undeca-1,4,7,10-tetraen-3,9-dion (VIII), das von *Farges* und *Dreiding*⁹ beschrieben wurde.



VIII

VIII konnte mit Trifluoressigsäure als Katalysator nicht umgelagert werden. Die Ursache für die große Stabilität von VIII dürfte nicht nur in der erhöhten Bindungsfestigkeit des wandernden Atoms — dieses ist hier sp^2 -hybridisiert — zu suchen sein, sondern es wäre auch zu berücksichtigen, daß während der Umlagerung der eine Dienonring nicht mehr planar sein kann und damit ein Verlust an π -Elektronenenergie eintritt.

Experimenteller Teil

Kinetische Untersuchungen

Zu 8 ml methanol. Lösung des Dienons wurden 2 ml H_2SO_4 rasch zugegeben. Die Konzentrationen der Dienonlösungen waren etwa $5 \cdot 10^{-5}$ molar und die H_2SO_4 -Konzentrationen variierten je nach Versuch von 1- bis 10molar. Die Lösungen wurden gut gemischt und rasch in die UV-Küvetten eingefüllt. Diese wurden anschließend auf die gewünschte Temp. thermostatisiert. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,02^\circ \text{C}$.

Die Messung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zeit wurde mit einem Beckman DU-Spektralphotometer bei folgenden Wellenlängen durchgeführt: II bei 253 $\text{m}\mu$, III bei 245 $\text{m}\mu$, IV bei 243 $\text{m}\mu$ und V bei 242 $\text{m}\mu$.

Die h_0 -Werte wurden für die 80proz. methanol. Lösungen mit p- und o-Nitranilin bestimmt.

Umlagerung des 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on

1 g VI wurde in 20 ml H_2SO_4 (96proz.) in einem Kolben mit CaCl_2 -Rohr gelöst und 48 Stdn. bei 50°C gehalten. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch

⁹ G. Farges und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **49**, 556 (1966).

auf 300 ml Eiswasser gegossen, wobei der 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd auskristallisierte. Dieser wurde abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und nach Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 109° (Lit.¹⁰: $108,9^{\circ}$), Ausb. 0,6 g. Ein Mischschmelzpunkt mit einer authent. Probe gab keine Depression und die IR-Spektren waren identisch.

Herrn Dr. *G. Derflinger* und dem Vorstand des Institutes für Statistik, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, danke ich für die Ermöglichung einiger Berechnungen sowie dem Rechenzentrum Graz für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

¹⁰ *N. V. Sidgwick* und *E. N. Allott*, J. Chem. Soc. **123**, 2820 (1922).