

BETRACHTUNGEN ZUR STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N-METHYLPYRIDON-2, N-METHYLPYRIDON-2-METHID UND DEREN BENZHOMOLOGEN

W. SEIFFERT

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg

und

H. H. MANTSCH*

National Research Council of Canada, Pure Chemistry Division

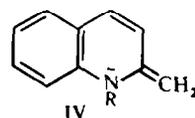
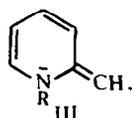
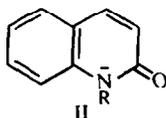
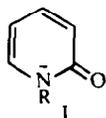
(Received in Germany 27 May 1969; Received in the UK for publication 10 June 1969)

Zusammenfassung -Die π -Elektronenstruktur der Verbindungen I-IV wurde anhand von Modellrechnungen im Rahmen der PPP-Methode in π -Näherung bestimmt und die entsprechenden Molekulardiagramme aufgestellt. Zur Reaktivität dieser Verbindungen wurden Modellrechnungen herangezogen, wobei ein hypothetisches, positiv geladenes Teilchen in Richtung des Feldgradienten dem anlagernden Molekül III bzw. IV genähert wurde; die Rechnungen ergeben einen sterisch gerichteten Angriff am Reaktionszentrum.

Abstract—The π -electronic structure of compounds I-IV has been calculated by a β -variable SCF-method within the general PPP-framework and the corresponding molecular diagrams were computed. By considering the chemical reactivity of III and IV, the approach of a hypothetical positive particle towards the reacting molecule was simulated by calculations, which showed that the direction it approaches the reactive centre is controlled by steric factors.

EINFÜHRUNG

VERBINDUNGEN vom Typ I (N-Alkylpyridon-2) und II (N-Alkylchinolon-2), als auch die ihnen entsprechenden Methide III bzw. IV treten als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Cyaninfarbstoffen auf; da die Eigenschaften dieser Verbindungen weitgehend durch die exo-ständigen funktionellen Gruppen bestimmt werden, haben wir versucht die Reaktionen deren diese Verbindungen fähig sind, mit Hilfe semiempirischer Modellrechnungen, welche ihrerseits an den UV- und Fluoreszenzpolarisations-Spektren geeicht wurden, zu beschreiben.



UV-Absorption. Die beiden einkernigen Verbindungen I und III ($R = CH_3$) zeigen analoge Absorptions-Spektren (Abb. 1 und 2, letzte Spalte), die im experimentell erreichbaren UV-Bereich durch zwei Bandensysteme charakterisiert sind. Ein Anstieg zu einer dritten Bande ist zu messen, jedoch nicht auch deren Maximum),

On leave of absence from the Institute of Chemistry, Cluj, Rumania

wobei diejenigen des Methids III nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Der experimentell bestimmte Fluoreszenzpolarisationsgrad für N-Methylpyridon-2 wird im Bereich der zweiten Bande von 42000 cm^{-1} ab stark negativ.¹

Bei den Benzhomologen II bzw. IV ($R = \text{CH}_3$) (Abb. 3 und 4, letzte Spalte) liegen im Bereich bis $40,000$ bzw. $35,000\text{ cm}^{-1}$ zwei, vor allem im Falle der Sauerstoffverbindung, schwingungsstrukturierte Übergänge mittlerer Intensität, wobei der Fluoreszenzpolarisationsgrad bei N-Methylchinolon-2 zwar abnimmt wenn man von der ersten zur zweiten UV-Bande übergeht, aber doch positiv bleibt, d.h. die Richtungen beider Übergangsmomente sollten einen Winkel einschliessen der wesentlich kleiner als 90° sein muss; erst im Bereich einer intensiven Bande ab 43000 cm^{-1} beginnt die Polarisation der Fluoreszenz stärker abzufallen.¹ (Die relativen Polarisationen der Übergänge bei den Methiden III bzw. IV waren experimentell nicht zu bestimmen).

Modellrechnungen. Diese qualitativen, durch das Experiment gelieferten Aussagen sind quantitativ durch Modellrechnungen zu fassen. Es wurde nach Pariser, Parr und Pople auf SCF-Basis in π -Näherung gearbeitet unter Verwendung der in Tabelle 1

TABELLE 1. PARAMETER ZUR BERECHNUNG DER GERÜST-, DER ELEKTRONENWECHSELWIRKUNGS- UND DER RESONANZ-INTEGRALE.

$H_{CC} = 11.16\text{ eV}$	$\gamma_{CC} = 11.13\text{ eV}$
$H_{NN} = 26.70\text{ eV}$	$\gamma_{NN} = 15.23\text{ eV}$
$H_{OO} = 17.70\text{ eV}$	$\gamma_{OO} = 17.44\text{ eV}$
$X_{CC} = 0.51$	$Y_{CC} = 2.04\text{ (I, III); } 1.90\text{ (II, IV)}$
$X_{CN} = 0.53$	$Y_{CN} = 2.24\text{ (I, III); } 2.09\text{ (II, IV)}$
$X_{CO} = 0.56$	$Y_{CO} = 2.27$

zusammengestellten Parameter. H_{ii} sind die Ionisierungsenergien der Atome aus ihren Valenzzuständen, $\gamma_{\mu\nu}$ die Einzentrenabstoßungsintegrale. Die Mehrzentrenintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ wurden nach Mataga-Nishimoto² berechnet und die Zweizentrenintegrale $\beta_{ij} = H_{ij}$ iterativ aus den π -Bindungsordnungen p_{ij} in fünf Näherungsschritten nach $\beta_{ij} = -X_{ij}p_{ij} - Y_{ij}$ bestimmt;³ die Werte für X_{ij} und Y_{ij} entsprechend den verschiedenen Bindungen sind ebenfalls in Tabelle 1 zu finden. Im CI-Teil wurden zur Berechnung der optisch angeregten Zustände die 30 niedrigsten, einfach angeregten Konfigurationen mit einbezogen.

Bandencharakteristik und Molekülgrundzustand. Die mittels der Modellrechnungen erzielten Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 4 zusammengefasst. Diese zeigen, graphisch dargestellt, die Änderungen der π -Elektronendichten bei Lichtanregung (Spalte 1) sowie die Singulett-Termschemata für die angeregten Zustände in eV mit den berechneten Oszillatorenstärken (F-Werte) und der Polarisation der Übergänge; ebenfalls aufgezeichnet sind die entsprechenden Übergangsladungsverteilungen, die besonders gut zur Charakterisierung von UV-Banden geeignet sind. Bei allen vier Verbindungen fehlen völlig die für Aromatenbanden (etwa Naphtalin oder Chinolin) charakteristischen Knotenverteilungen;⁴⁻⁷ vielerher gelingt dagegen ein Vergleich mit Merocyaninübergängen, zumindest für die einkernigen Verbindungen, wie Abb. 1 zeigt. Dort finden sich zusätzlich in Spalte 6 die berechneten Übergangsdichten für das dem N-Methylpyridon-2 entsprechende

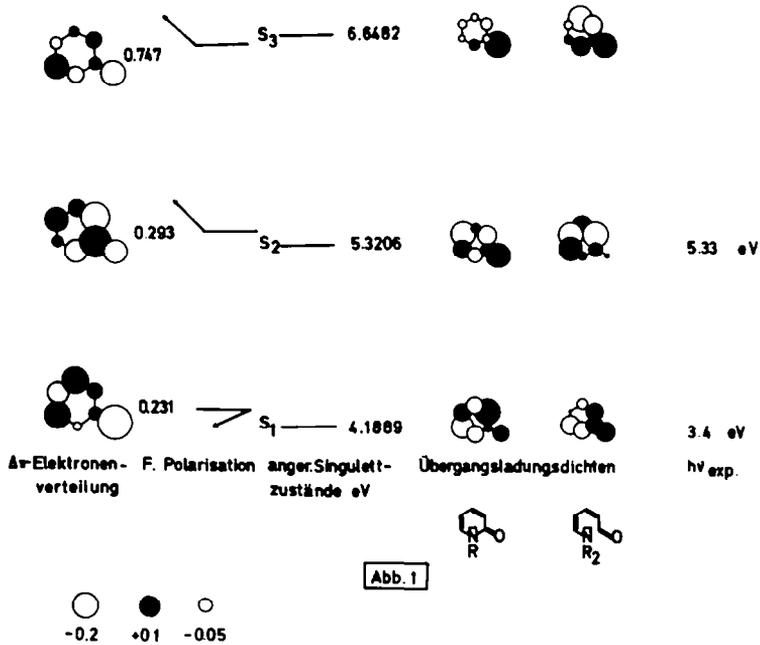


Abb. 1 Singulett-Termschema und UV-Übergänge von N-Methylpyridon-2.

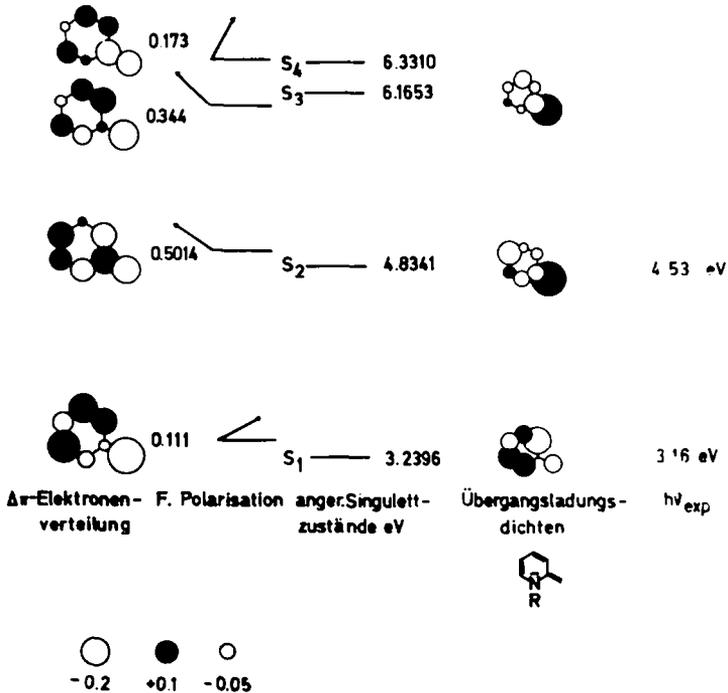


Abb. 2 Singulett-Termschema und UV-Übergänge von N-Methylpyridon-2-methid.

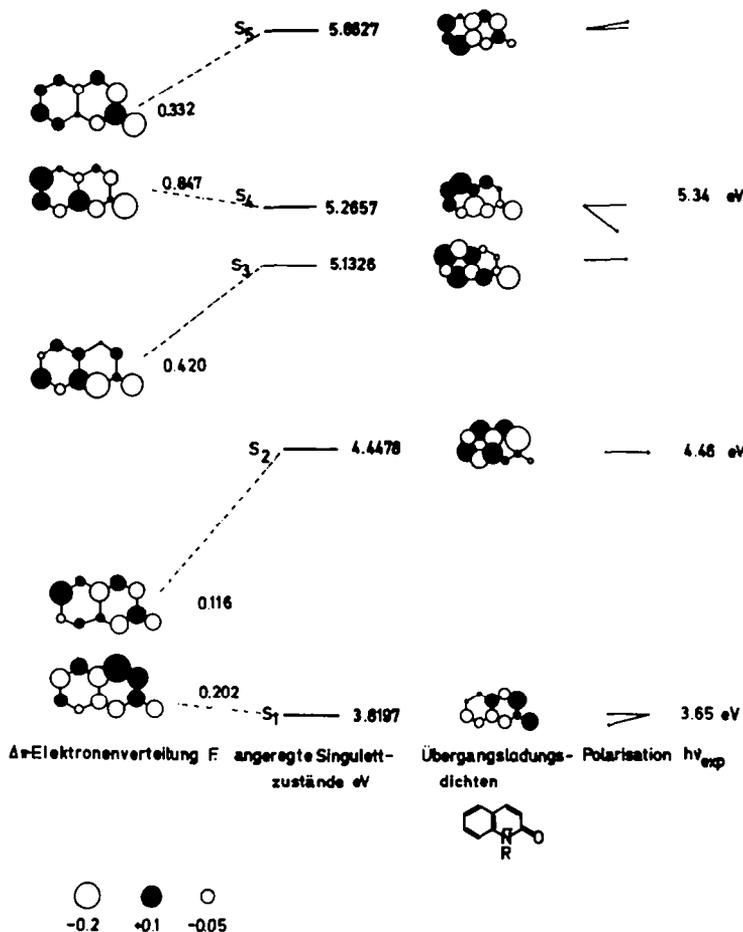


ABB. 3 Singulett-Termschema und UV-Übergänge von N-Methylchinolon-2.

vinylloge Säureamid. Die experimentell bestimmten Werte der Franck-Condon Übergänge stehen, wie schon erwähnt, in den Abb. 1 bis 4 zum Vergleich in den letzten Spalten.

Aus den UV-Spektren und den an ihnen über Modellrechnungen gewonnenen π -Dichteverteilungen ergeben sich folgende Aussagen über das π -Elektronengerüst der vier Verbindungen:

Die Veränderungen, die durch die mesomere Substitution bedingt sind, erscheinen gravierender als beispielweise die Störung des Naphtalin- π -Elektronensystems bei der Einführung des Stickstoffatoms zum Chinolin.⁵ Im Heteroring treten stark alternierende Bindungsordnungen im Grundzustand der Moleküle auf, wie aus den in Abb. 5 dargestellten Moleküldiagrammen zu ersehen ist.

Der annelierte Benzolkern bei Chinolon-2-methid zeigt hingegen weitgehenden Bindungsausgleich, während bei Chinolon-2 eine abgeschwächte Alternanz des Doppelbindungscharakters verbleibt, verglichen zur stark ausgeprägten Alternanz am Chinolinium-Perchlorat (siehe Tabelle 2) oder am Naphtalin;⁵ d.h. bei den

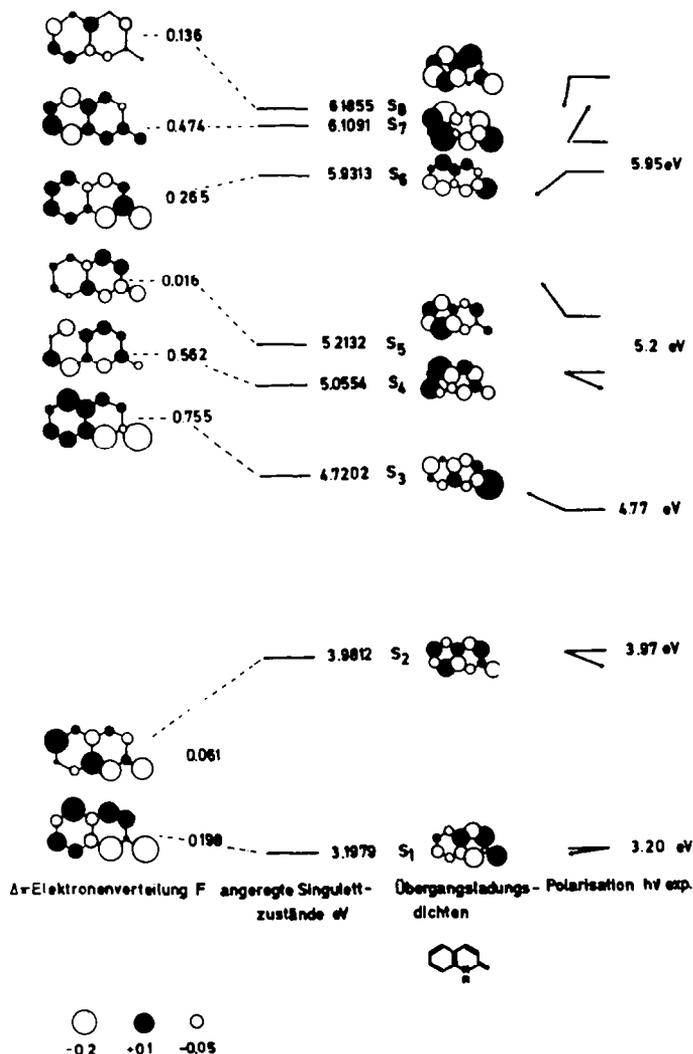


Abb. 4 Singulett-Termschema und UV-Übergänge von N-Methylchinolon-2-methid.

zweikernigen Verbindungen besitzt das vinyloge Säureamid II ein π -Elektronensystem im Grundzustand, das dem Chinolinium-Kation bzw. dem Naphtalin näher steht als es beim zweikernigen Methid IV der Fall ist. Dieses liegt an der Elektronegativität des Sauerstoffs, die es ihm ermöglicht eine beträchtliche negative Partiaalladung zu tragen (siehe Abb. 5) die jedoch wieder nicht ausreicht um etwa in einem Mesomeriebild das Chinolon-2 völlig in eine Betainstruktur zu drängen. An der einkernigen Sauerstoffverbindung I ist dieses auch experimentell mittels Protonenresonanz zu bekräftigen.

Protonenresonanz. Abb. 6 zeigt das für N-Methylpyridon-2 in CS_2 gemessene Protonenresonanz-Spektrum und dazu das berechnete Strich-Spektrum vom ABCD-Typ, sowie dazwischen eingezeichnet ein mit Gaussfunktionen simuliertes NMR-Spektrum.

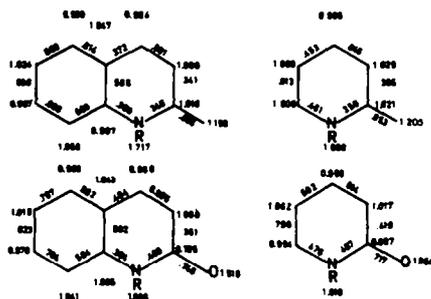
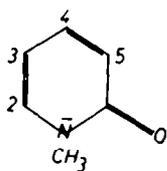


ABB. 5 Moleküldiagramme für I, II, III und IV im Grundzustand.



in CS_2 TMS int.

$$J_{23} = 6,7 \text{ Hz}$$

$$J_{24} = 2,2$$

$$J_{34} = 6,7$$

$$J_{25} = 0,4$$

$$J_{35} = 1,5$$

$$J_{45} = 9,0$$

$$\nu_2 = -454 \text{ Hz}$$

$$\nu_3 = -464$$

$$\nu_4 = -437,25$$

$$\nu_5 = -379,3$$

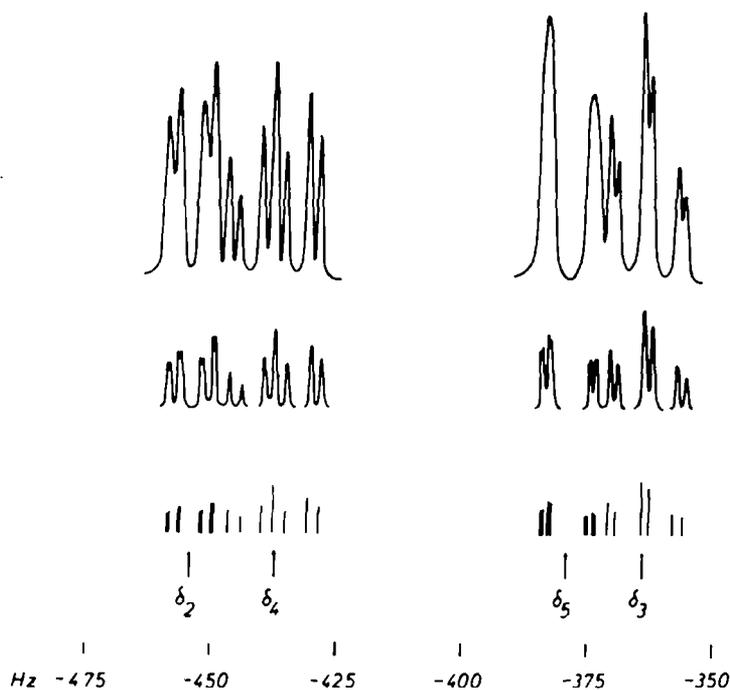


ABB. 6 NMR-Spektrum von N-Methylpyridon-2 (gemessen und berechnet).

Es ergeben sich alternierende chemische Verschiebungen (ν bezogen auf TMS intern) und die Kopplung zwischen den Protonen in 3 und 4 Stellung ist schwächer gegenüber derjenigen zwischen den H-Atomen in 4 und 5 Stellung. Dieses bedeutet wiederum, dass die C—C Bindungslängen zumindest dieser drei Positionen C_3 , C_4 und C_5 alternieren, da die Kopplungskonstanten J_{HH} nahezu linear vom Bindungsabstand derjenigen Atome im Kohlenstoffgerüst abhängen, an die sie gebunden sind.⁸ Dann muss aber das Sauerstoffatom stark mesomer in das π -System integriert sein, andernfalls sollten die beiden Kopplungskonstanten für die Positionen 3, 4 und 5 annähernd gleich sein (bis auf einen induktiven Einfluss). Der niedere Wert für J_{23} ist auf einen direkten induktiven Effekt durch den Ringstickstoff zurückzuführen,

da für Kopplungen die über Bindungen vermittelt werden welche als nächsten Nachbarn ein Heteroatom besitzen, das Experiment erfahrungsgemäss kleinere Werte für die Kopplungskonstanten liefert, als sie nach den Bindungslängen zu erwarten wären.⁸

Die C_4-C_5 Bindung ist also kürzer im Vergleich zur C_3-C_4 Bindung und da der Doppelbindungscharakter in etwa umgekehrt proportional mit der Bindungslänge verläuft, ist die π -Bindungsordnung C_4-C_5 erwartungsgemäss grösser als die für C_3-C_4 , was in Übereinstimmung mit der Rechnung steht (Abb. 5).

Optisch angeregte Zustände. Ein Vergleich der π -Elektronensysteme der zweiker-nigen Verbindungen II und IV in den angeregten Zuständen S_1 mit dem des aromati-schen Chinolinium-Kations erscheint interessant, ist jedoch ebenfalls nur mehr begrenzt möglich.

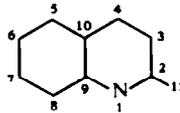
Bei Anregung nach S_1 besteht die Tendenz zum Ausgleich der im Grundzustand ausgeprägten Bindungsalternanz im Heteroring bei Chinolon-2 und Chinolon-2-methid, was wir auch an anderen Heteroaromaten feststellen konnten⁹ und die Bindungen der annelierten Benzolringe werden geschwächt. Im angeregten Zustand wirkt die *exo*-ständige CH_2 -Gruppe noch viel stärker als Elektronendonator als der Sauerstoff, sodass bei Chinolon-2-methid nicht nur der Heteroring sondern auch die C-Atome des Benzolkerns beträchtliche negative Partialladungen tragen können.

TABELLE 2. BERECHNETE π -ELEKTRONDICHTEN UND π -BINDUNGSORDNUNGEN FÜR DAS CHINOLINIUM-KATION (GRUND- UND ERSTEN DREI ANREGUNGS-ZUSTÄNDEN) BZW. FÜR III UND IV (ERSTER ANGEREGTE SINGULETT-ZUSTAND).

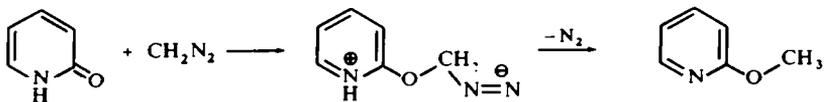
<i>Chinolinium-Kation (Perchlorat)</i>					
Zentren	Grundzust.	Elektronendichten			
		$S_1, 3.578 \text{ eV}$	$S_2, 3.915 \text{ eV}$	$S_3, 5.026 \text{ eV}$	
1	1.386	1.508	1.469	1.420	
2	0.926	1.120	1.092	0.997	
3	0.980	0.917	1.023	1.109	
4	0.860	1.056	1.001	0.926	
5	0.953	0.790	0.864	0.902	
6	0.934	0.895	0.807	0.880	
7	0.910	0.917	0.840	0.900	
8	1.018	0.818	0.941	0.947	
9	1.035	1.039	0.969	0.983	
10	0.998	0.940	0.994	0.935	
Bindungsordnungen					
1-2	0.674	0.519	0.472	0.615	
1-9	0.459	0.460	0.449	0.479	
2-3	0.617	0.669	0.444	0.431	
3-4	0.714	0.630	0.591	0.619	
4-10	0.548	0.597	0.417	0.615	
5-10	0.531	0.485	0.497	0.490	
5-6	0.748	0.556	0.588	0.577	
6-7	0.570	0.668	0.504	0.543	
7-8	0.740	0.523	0.693	0.599	
8-9	0.550	0.512	0.516	0.435	
9-10	0.532	0.563	0.403	0.404	

<i>N</i> -Methylchinolon-2		<i>N</i> -Methylchinolon-2-methid	
Elektronendichten			
Zentren	S ₁ , 3·820 eV	Zentren	S ₁ , 3·198 eV
1	1·587	1	1·529
2	0·861	2	1·025
3	1·104	3	1·091
4	1·152	4	1·116
5	1·053	5	1·151
6	0·904	6	0·983
7	1·011	7	1·092
8	1·023	8	1·124
9	0·933	9	0·945
10	0·938	10	0·993
11	1·434	11	0·950
Bindungsordnungen			
1-2	0·398	1-2	0·439
1-9	0·463	1-9	0·482
2-3	0·440	2-3	0·421
2-11	0·718	2-11	0·640
3-4	0·663	3-4	0·674
4-10	0·513	4-10	0·502
5-10	0·591	5-10	0·519
5-6	0·675	5-6	0·644
6-7	0·582	6-7	0·603
7-8	0·691	7-8	0·581
8-9	0·560	8-9	0·539
9-10	0·386	9-10	0·482

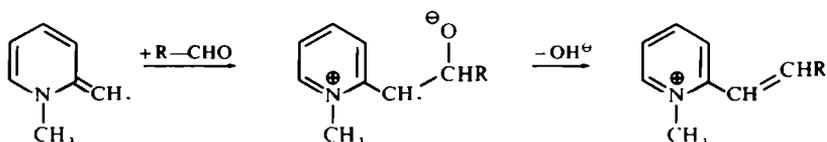
Die Zentren sind wie folgt gezählt:



Reaktivitäten. Aus UV-spektroskopischen Befunden ist also das Chinolon-2 hinsichtlich seiner aromatischen Eigenschaften zwischen dem Chinolon-2-methid und dem aromatischen Chinolinium-Kation einzuordnen. Ganz entsprechend reagiert bei den einkernigen Verbindungen *N*-Alkylpyridon-2 bei elektrophiler Substitution noch wie ein Aromat; es addiert jedoch auch PCl_3 am Sauerstoff wobei dann als Folgereaktion ein nukleophiler Ersatz durch Halogen in 2-Stellung eintritt, wie er bei Pyridinsystemen besonders leicht verläuft. Mit Diazomethan reagiert Pyridon-2 ebenfalls primär unter Addition und Folgereaktionen sind N_2 -Abspaltung sowie Protonenwanderung unter Bildung des aromatischen 2-Methoxypyridins:¹⁰



Bei Pyridon-2-methiden, als nicht-ionischen Anhydrobasen quaternärer Pyridiniumsalze, stehen dagegen die Additionsreaktionen im Vordergrund. Schüttelt man mit Wasser, so bildet sich die Pyridiniumbase; CS_2 , Isocyanate, Äthoxymethylen-Derivate und einige Säurechloride addieren an der Methylengruppe.^{11a} Bei der basenkatalysierten Kondensation von Aldehyden mit Picoliniumsalzen zu Cyaninfarbstoffen reagiert das Pyridon-2-methid im Gleichgewicht ab, wobei als Zwischenprodukt ein zwitterionisches Addukt des Aldehyds an die Methylengruppe formuliert wird:^{11b}



Da in allen diesen Fällen letztlich positivierte Zentren der angreifenden Reagenzien addieren, haben wir versucht diesen Reaktionsverlauf auch rechnerisch zu fassen.

In den folgenden Abbildungen sind Reaktionskoordinaten positiver Zentren, etwa die eines Protons, bei der Bildung des 2-Methylpyridinium (Abb. 7) oder des 2-Methylchinolinium- Kations (Abb. 8) aus den entsprechenden Methiden III bzw. IV aufgezeichnet.

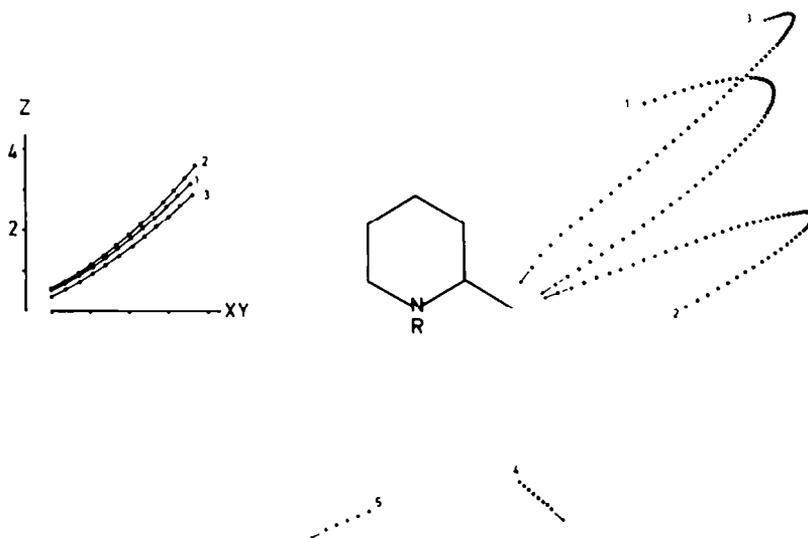


Abb. 7. Modellrechnung zur Reaktivität von N-Alkylpyridon-2-methid.

Das addierende Teilchen wurde in Schritten von 0,4 Å in Richtung des Feldgradienten dem anlagernden Molekül genähert, wobei jeder einzelne Punkt der hinterlassenen "Spuren" aufgrund einer gesonderten Modellrechnung in π -Näherung auf SCF-Basis erhalten wurde. Polarisierungseffekte sind in der Rechnung über die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt.^{5,12} Die "Spuren" beginnen 20 Å oberhalb der Molekülebene ($Z = 20$ Å, falls nicht anders vermerkt), deren Flächennormale in den Abbildungen 7 und 8 die Z-Achse ist. Daraus ist also zu schliessen, dass der

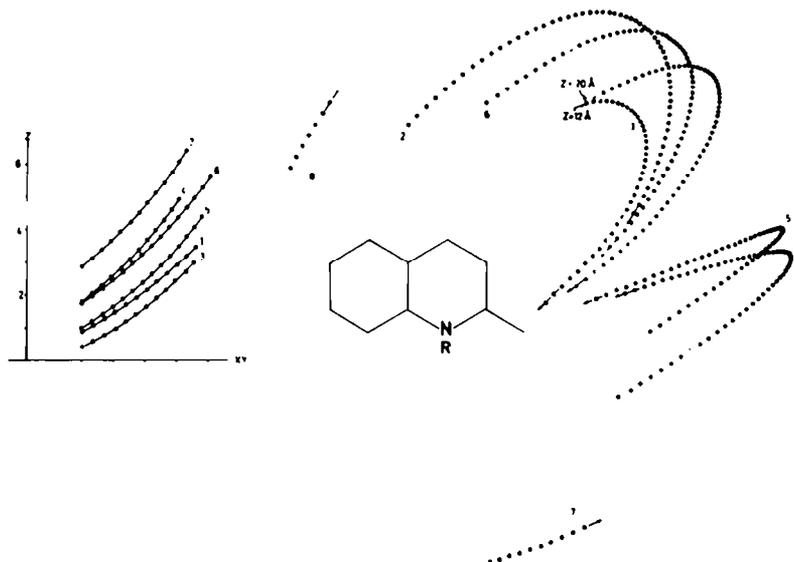


ABB. 8 Modellrechnung zur Reaktivität von N-Alkylchininon-2-methid.

Angriff sterisch gerichtet erfolgt, wobei die "Spuren" 4 und 5 in Abbildung 7, bzw. die "Spuren" 7 und 8 in Abbildung 8, zu Abstossungen führen; d.h. also, die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion des positivierten Teilchens mit III bzw. mit IV erscheint nur dann gross, wenn dieses sich *nicht* von der Seite der Alkylgruppe her, oder über die aromatischen Kerne hinweg der Methylengruppe nähern muss.

Bei Reaktivitätsbetrachtungen verschiedener Elektronenzustände eines Moleküls, ein noch recht kompliziertes Kapitel der Chemie, sollten also sterische Faktoren des Angriffs stets mit in Betracht gezogen werden.

Danksagung—Wir danken der DFG, dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt, dem Rechenzentrum der Universität Freiburg und dem Max Planck Institut für Plasmaphysik Garching.

LITERATUR

- ¹ G. Buttgerit und G. Scheibe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 301 (1965).
- ² N. Mataga und K. Nishimoto, *Z. für Phys. Chem., Frankfurt* **13**, 140 (1957).
- ³ K. Nishimoto, *Theoret. Chim. Acta, Berl.* **7**, 207 (1967).
- ⁴ J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).
- ⁵ W. Seiffert, V. Zanker und H. H. Mantsch, *Tetrahedron Letters* 3437 (1968).
- ⁶ W. Seiffert, V. Zanker und H. H. Mantsch, *Ibid.* 4303 (1968).
- ⁷ W. Seiffert, V. Zanker und H. H. Mantsch, *Tetrahedron* **25**, 1001 (1969).
- ⁸ G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, Ch. Jutz und H. Springer, *Tetrahedron Letters*, 5053 (1966).
- ⁹ H. H. Mantsch, W. Seiffert und V. Zanker, *Revue Roumaine de Chimie* **14**, 125 (1969).
- ¹⁰ R. A. Barnes, *Pyridine and its Derivatives* (Edited by E. Klingsberg), Part I; S.68. *Int. Publ., New York* (1960).
- ¹¹ ^a E. N. Shaw, *Pyridine and its Derivatives*, (Edited by E. Klingsberg, Part II; S.36. *Int. Publ., New York* (1961).
- ^b *Ibid.* S.41.
- ¹² W. Kluge, *Dissertation, Technische Hochschule, München* (1968).