

- <sup>17</sup> R. F. Lake and Sir H. Thompson, Proc. Roy. Soc. London **A 315**, 323 [1970].
- <sup>18</sup> W. A. Chupka, J. Berkowitz, and K. M. A. Rafaey, J. Chem. Phys. **50**, 1938 [1969].
- <sup>19</sup> A. M. Joshi and B. J. Zwolinski, Polym. Letters **3**, 779 [1965].
- <sup>20</sup> D. Beck, Dis. Faraday Soc. **36**, 56 [1963].
- <sup>21</sup> J. A. Kerr, Chem. Rev. **66**, 465 [1966].
- <sup>22</sup> J. Omura, T. Kaneko, and Y. Yamada, J. Phys. Soc. Japan **27**, 178 [1969].
- <sup>23</sup> P. G. Maslov and Y. P. Maslov, Klim. i. Technol. Popliva i Masel **3**, 50 [1958], and Chem. Abstr. **53**, 1910 [1959].
- <sup>24</sup> H. J. Hainck, E. Heilbronner, V. Hornung, and E. K. Jensen, Helv. Chim. Acta **53**, 1073 [1970].
- <sup>25</sup> E. K. Jensen, C. Pascual, and J. Vogt, Helv. Chim. Acta **53**, 2109 [1970].
- <sup>26</sup> R. Botter, V. H. Dibeler, J. A. Walker, and H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys. **45**, 1298 [1966].
- <sup>27</sup> J. M. Simmie, W. J. Quiring, and E. Tschuikow-Roux, J. Phys. Chem. **74**, 992 [1970].
- <sup>28</sup> J. M. Simmie and E. Tschuikow-Roux, J. Phys. Chem. **74**, 4075 [1970] and references given in that paper.
- <sup>29</sup> G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. London **A 262**, 291 [1961].
- <sup>30</sup> R. Sisher, J. B. Homer, and F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 957 [1965].
- <sup>31</sup> W. A. Chupka, J. Chem. Phys. **30**, 191 [1959] and references given in that paper.
- <sup>32</sup> J. S. Shapiro and F. P. Lossing, J. Phys. Chem. **72**, 5 [1968].
- <sup>33</sup> T. L. Porter, D. E. Mann, and N. Acquista, J. Mol. Spectr. **16**, 228 [1965].
- <sup>34</sup> F. P. Lossing, P. Kebarle, and J. B. Desousa, Advances in Mass Spectrometry, J. O. Waldron, Ed., Pergamon Press Ltd., London 1958.
- <sup>35</sup> J. E. Mentall, E. P. Gentieu, M. Krauss, and D. Neumann, J. Chem. Phys. **55**, 5471 [1971]; P. Warneck, Z. Naturforsch. **26 a**, 2047 [1971].
- <sup>36</sup> M. Klasson and R. Manne, in Electron Spectroscopy, Ed. D. A. Shirley, North Holland Publ. Comp., 6972, p. 471.
- <sup>37</sup> M. B. Robin, N. A. Kuebler, and C. R. Brundle, *ibid.* **36**, p. 351.
- <sup>38</sup> G. Bélanger and C. Sandorfy, J. Chem. Phys. **55**, 2055 [1971].
- <sup>39</sup> A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **41**, 35 [1945].
- <sup>40</sup> E. E. Koch, Absorption Spectrum of Ethylene, unpublished results.

## Reaktivitätsabschätzungen an substituierten Phenolen mit Hilfe semiempirischer MO-Methoden. II.

H. Sterk und W. Hopels

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1031–1035 [1973]; eingegangen am 31. Januar 1973)

*Estimations of Reactivity on Substituted Phenols by Semiempirical MO-methods*

An attempt is made, to investigate the reactivity of aromatic compounds by a stepwise approach of the NO<sub>2</sub>-cation to the aromatic system, by means of the MINDO-II method.

Die Nitrierung bzw. Diazotierung verläuft in Bezug auf das Substrat in der Regel nach demselben Mechanismus. Zwar kann das angreifende Teilchen auf verschiedenartigste Weise gebildet werden, der Einfluß auf die  $\pi$ -Elektronen am Aromaten – in Form einer Ladungsdelokalisierung des Aromaten – bleibt jedoch qualitativ immer derselbe. Wir wissen heute, daß aromatische Moleküle Additionsverbindungen einzugehen vermögen<sup>1–4</sup>, die entweder von der Art der  $\pi$ -Komplexe sind, wobei das Elektrophil auf Grund des  $\pi$ -Sextetts an den Aromaten gebunden ist, oder von der Art der als Carboniumionen formulierten, aber meist als  $\sigma$ -Komplexe bezeichneten Übergangszustände. Bei den Versuchen, die Reaktionen am Aromaten mit Hilfe von MO-Daten zu interpretieren, wird daher die Frage aufgeworfen, inwieweit solche Übergangszustände verifiziert bzw. At-

tacken am System an Hand von Hyperflächen beschrieben und die, für den Reaktionsablauf maßgeblichen sterischen Gesichtspunkte, erfaßt werden können (vgl. <sup>5–14</sup>).

Um den Reaktionsablauf beim hier interessierenden System Phenol/NO<sub>2</sub><sup>+</sup> zu beschreiben, ist zunächst auf der Basis der Bildungsenthalpie des Gesamtsystems eine Energiehyperfläche erstellt worden, die ein Abbild der energetischen Situation zu Beginn der Reaktion wiedergeben soll. Energiewerte, die den Positionen der Nitrogruppe, in 3 Å Abstand von der Phenolebene, entsprechen – wobei die Ebene der Nitrogruppe senkrecht auf der Phenolebene steht – sind in Abb. 1 gezeigt.

Das Minimum befindet sich am para-C-Atom, während über den C–C-Bindungen Orte höherer Energie liegen und somit eine geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Angreifer ergeben. Außerdem ist der Energieanstieg vom Minimum nach außen, zum p-H-Atom, bedeutend flacher, als in

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. Heinz Sterk, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Österreich.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

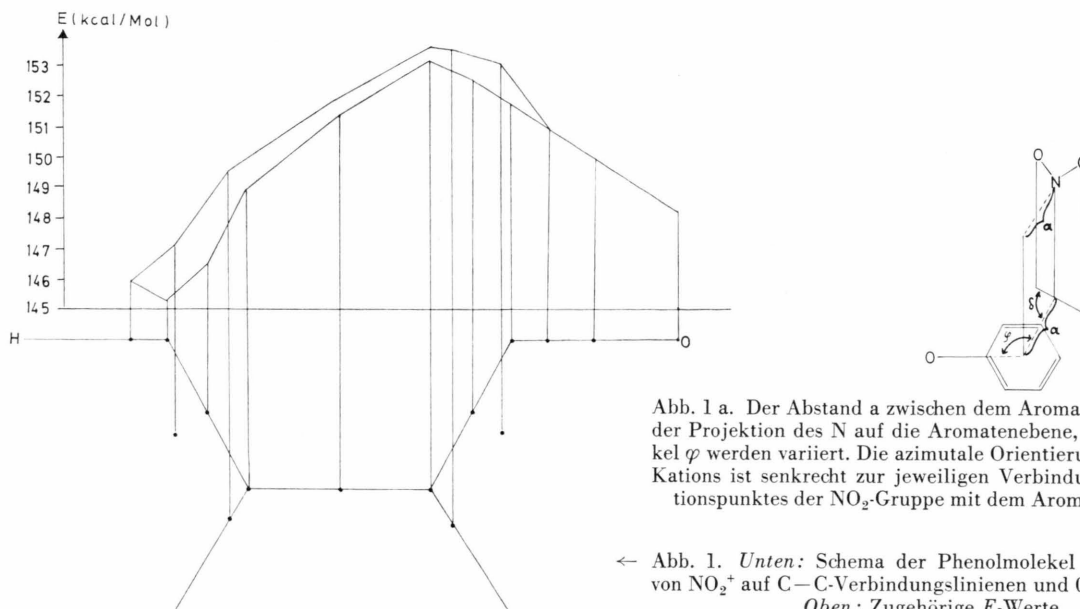


Abb. 1 a. Der Abstand  $a$  zwischen dem Aromatenzentrum und der Projektion des N auf die Aromatenebene, sowie der Winkel  $\varphi$  werden variiert. Die azimutale Orientierung  $\vartheta$  des  $\text{NO}_2^+$ -Kations ist senkrecht zur jeweiligen Verbindung des Projektionspunktes der  $\text{NO}_2$ -Gruppe mit dem Aromatenzentrum.

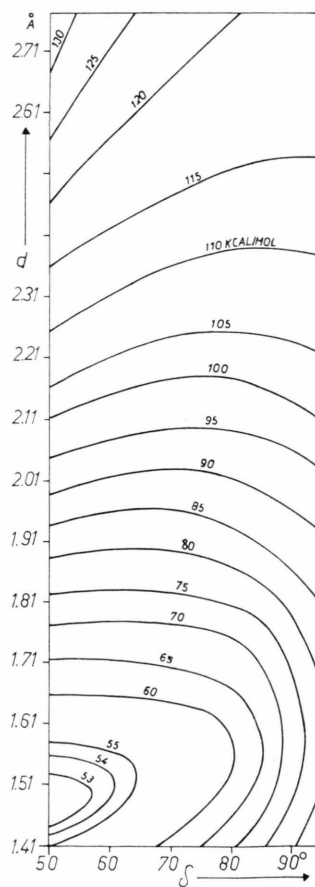
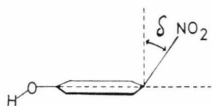
← Abb. 1. Unten: Schema der Phenolmolekel mit Positionen von  $\text{NO}_2^+$  auf C—C-Verbindungslinien und 0,69 Å daneben. Oben: Zugehörige  $E$ -Werte.

Richtung auf das aromatische Zentrum, was darauf hindeutet, daß es sich beim Übergangszustand für diese Reaktion, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht um einen  $\pi$ -Komplex handeln kann, wie Jakubetz und Schuster<sup>10</sup> am System Pyridin/HF formulieren. Der Wert für die Zentrums Lage der Nitrogruppe liegt mit 149,4 Kcal/Mol nämlich höher, als der für die para-Lage 145,3 Kcal/Mol errechnete. Auch die Auswertung der Überlappungsintegrale und der Bindungsordnung nach  $R_{ij} = S_{ij} \cdot P_{ij}$  erhärtet die Tatsache, daß der Angriff auf das p-C-Atom zu einem festeren Übergangskomplex führt, als der Angriff auf die ortho-Stelle (Tab. 1).

Tab. 1.  $R_{ij}$ -Werte.

	Angriff Pos. 2	Angriff Pos. 4
N über Kernposition 2 (ortho)	0,0073	0,0009
N über Kernposition 4 (para)	0,0009	0,0140

Abb. 2. System Phenol/ $\text{NO}_2^+$ : Mit schrumpfender Entfernung  $d$  (N-p-C-Atom) wird auch der optimale Winkel  $\delta$ , den die  $\text{NO}_2$ -Ebene mit dem Aromaten umschließt, kleiner. Die Energie ist als Funktion des Winkels  $\delta$  und der Entfernung  $d$  dargestellt.



Die Untersuchung der weiteren Annäherung von Agens an Substrat ergibt, die in Abb. 2 gezeigte Energiehyperfläche, die die Abhängigkeit der Energie von der Entfernung  $d$  und der Neigung der Nitrogruppenebene zum Aromaten angibt. Demnach steht die Nitrogruppe zunächst senkrecht über der Aromatenebene, um sich mit abnehmender Entfernung allmählich in die für den Übergangszustand signifikante Position (Neigung zur Aromatenebene  $50^\circ$ ) zu begeben. Bei dieser Bewegung wird das zu substituierende Proton aus der Aromatenebene herausgedrängt, behält aber seinen Bindungsabstand.

Am so erhaltenen Übergangszustand sind, um zu unterscheiden, inwieweit hier eine tatsächliche energetische Begünstigung vorliegt, Bindungswinkel und -längen solange variiert worden, bis optimale Energie vorgelegen hat. Dabei ergibt sich für die ursprüngliche Phenolmolekel eine Deformation in Richtung einer quasiparachinoiden Struktur mit tetragonal hybridisierten p-C-Atomen. Der Vergleich mit der analogen, quasiaromatischen Struktur zeigt

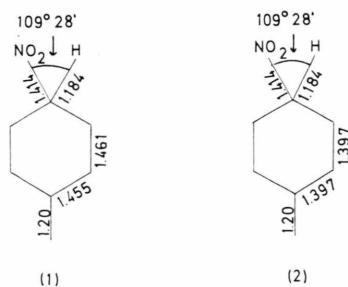
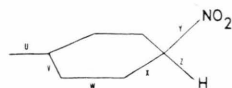


Abb. 3. Molekülgeometrien für den quasi-parachinoiden (1) und den quasi-aromatischen (2) Übergangszustand.

Tab. 2. Chinonoptimierung: Die Variablen  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  in Å, die Bildungsenthalpie in kcal/Mol.



Struktur Nr.	$U$	$V$	$W$	$X$	$Y$	$Z$	$\Delta H_t$
1	1,200	1,455	1,481	1,500	1,470	1,193	54,94
2	1,200	1,455	1,461	1,500	1,470	1,193	55,18
3	1,190	1,455	1,461	1,500	1,470	1,193	55,67
4	1,200	1,455	1,461	1,480	1,414	1,193	56,81
5	1,200	1,397	1,461	1,397	1,414	1,193	73,23
6	1,220	1,465	1,461	1,500	1,414	1,193	55,41
7	1,380	1,397	1,461	1,397	1,414	1,184	95,13
8	1,380	1,455	1,461	1,500	1,414	1,184	79,29
9	1,200	1,455	1,461	1,500	1,414	1,193	55,38
10	1,200	1,455	1,491	1,510	1,414	1,184	54,56
11	1,200	1,397	1,397	1,397	1,414	1,184	73,80

eine Energiedifferenz von 18,3 Kcal/Mol zu Gunsten der chinoiden Form auf (Abbildung 3).

Die Optimierung erfolgte mit Hilfe der in Tab. 2 angeführten Variablen.

In der letzten Reaktionsphase drängt die Nitrogruppe das Proton aus seiner Bindung. Die Geometrie der Übergangszustandes wird aufgegeben und der aromatische Charakter des Endproduktes hergestellt. Abbildung 4 zeigt den Weg des Protons während der Phase seiner Ablösung.

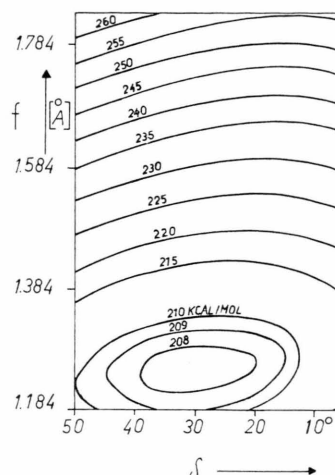
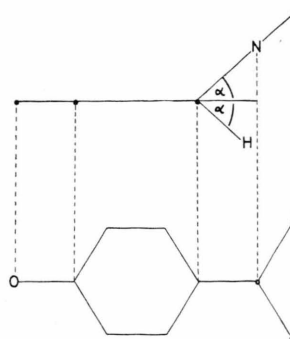


Abb. 4. System Phenol/ $\text{NO}_2^+$ : Ablösung des p-ständigen Protons.

Tab. 3. Schema für die Abhängigkeit der Energie vom Spreizwinkel  $2\alpha$  und der Entfernung  $d$  ( $d$  in Å, Energie in kcal/Mol).

$d$	1,41	1,61	1,81	1,91	2,01	2,11
$\alpha$						
$45^\circ$	57,53	58,39	74,42	83,55	92,28	100,22
$50^\circ$	55,21	56,45	73,36	82,90	92,02	100,32
$55^\circ$	56,20	57,31	74,65	84,39	93,68	102,13
$70^\circ$	78,48					
$90^\circ$	123,43					



Der Spreizwinkel zwischen Proton und Angreifer bleibt für den gesamten Verlauf konstant  $100^\circ$ . Die Berechnung der Energie für variable Spreizwinkel in Abhängigkeit von der Entfernung zeigt nachstehendes Verhalten.

Nachdem der Ablauf einer Nitrierung am Phenol somit in seinen Schritten beschrieben worden ist, war es, wie in der vorangegangenen Untersuchung, von besonderem Interesse, das Verhalten des p-HO-Benzylalkohols zu studieren. Hier sollte ja – wie experimentell von Ziegler<sup>15</sup> schon belegt – die Ausdrängung der  $\text{CH}_2\text{—OH}$ -Gruppe erfolgen.

Die rechnerische Behandlung des Benzylalkohols entsprach jener am Pheol.

Die Nitrogruppe kreist formal wieder über dem Substrat  $1,7 \text{ \AA}$  Entfernung – bei dem die Substituenten in  $\text{C}_{2v}$ -symm. angeordnet sind.

Abbildung 5 zeigt das charakteristische Minimum über dem p-C-Atom und wiederum eine energetisch ungünstige Position in der Mitte des Ringes, wo-

durch auch hier sicherlich ein  $\pi$ -Komplex, zumindest für die angenommene Entfernung, unwahrscheinlich ist. Die restlichen Annäherungsschritte decken sich völlig mit den Ergebnissen beim Phenol.

Somit konnten durch Berechnung der Energiehyperfläche für die Nitrierung am Phenol bzw. p-HO-Benzylalkohol, die in der voranstehenden Arbeit<sup>16</sup> gewonnenen Ergebnisse – die das reaktive Verhalten nur auf die ungestörten Ladungsdichten bezogen – einer weitergehenden Bestätigung zugeführt werden. Gleichzeitig stellt diese Arbeit aber auch den Versuch dar, eine Aussage über den Reaktionsablauf zu treffen.

Sämtliche in der Rechnung verwendeten Atomabstände und Winkel sind den Interatomic Distances<sup>17</sup> entnommen, die Rechnung nach der MINDO/II-Methode von Dewar<sup>18</sup> (für die Überlassung des Programms sei an dieser Stelle gedankt) sind auf der Univac – 494 – des Grazer Rechenzentrums durchgeführt worden.

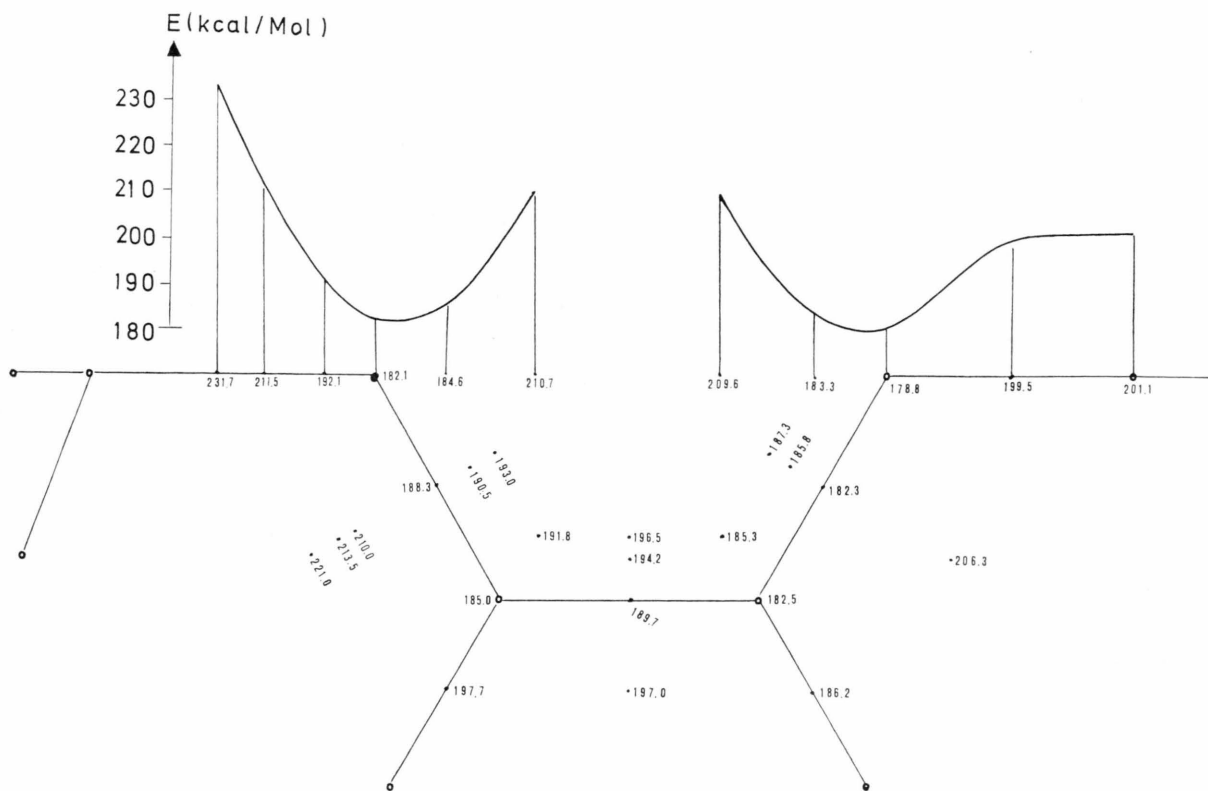


Abb. 5. System Parahydroxybenzylalkohol/ $\text{NO}_2^+$ : Die  $\text{NO}_2$ -Gruppe bewegt sich auf einer Ebene parallel über dem Aromaten im Abstand von  $1,71 \text{ \AA}$ .

- <sup>1</sup> C. Reid, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3264 [1954].
- <sup>2</sup> V. Gold u. F. Tye, J. Chem. Soc. London **1952**, 2172.
- <sup>3</sup> M. Kilpatrick u. H. Hymann, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 77 [1955].
- <sup>4</sup> J. Grance u. M. Symons, J. Chem. Soc. London **1959**, 958.
- <sup>5</sup> R. D. Brown, J. Chem. Soc. London **1959**, 2232.
- <sup>6</sup> A. Steitwieser jr., J. Braumann u. J. Bush, Tetrahedron **19** (Suppl. 2), 379 [1963].
- <sup>7</sup> S. Nakagura, Tetrahedron **19** (Suppl. 2), 361 [1963].
- <sup>8</sup> M. J. S. Dewar u. C. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4414 [1965].
- <sup>9</sup> K. Bancroft u. G. R. Howe, J. Chem. Soc. London **B** (5), 984 [1970].
- <sup>10</sup> W. Jakubetz u. P. Schuster, Tetrahedron **27**, 101 [1971].
- <sup>11</sup> E. Berliner, Progr. Phys. Org. Chem. **2**, 253 [1964].
- <sup>12</sup> J. March, Advanced Organic Chemistry Reaction, Mechanism and Structure, Ch. II, McGraw-Hill, New York 1900.
- <sup>13</sup> M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford University Press, London 1949.
- <sup>14</sup> D. Heidrich u. M. Grimmer, Z. Chem. **12**, 67 [1972].
- <sup>15</sup> E. Ziegler u. G. Zigeuner, Mh. Chem. **79**, 358 [1948].
- <sup>16</sup> H. Sterk u. W. Hopels, Z. Naturforsch. **27 a**, 319 [1972].
- <sup>17</sup> L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, London 1958.
- <sup>18</sup> M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 [1970].