

Semiempirische Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit der S_E -Reaktivität des Benzo[1.3]dioxols

Gerhard Raabe und Jörg Fleischhauer*

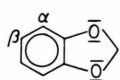
Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **39 a**, 381–385 (1984); eingegangen am 27. Dezember 1983

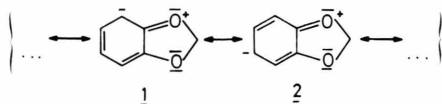
Semiempirical Calculations on the Solvent Dependence of the S_E -reactivity of Benzo[1.3]dioxole

The highly regiospecific electrophilic substitution of Benzo[1.3]dioxole leads only to the β -substitution products. Quantumchemical calculations with the semiempirical MNDO- and MINDO/3-methods including the influence of the solvent however suggest that there might be a critical value of the dielectric constant of the solvent above which the α - σ -complex formed by the attack of an electrophil (H^+ or Cl^+) should be energetically more favoured than the corresponding β - σ -complex.

Vor einiger Zeit berichteten wir über ESR-Untersuchungen an Benzo[1.3]dioxolen [1]. Ziel jener Untersuchungen war es u. a., das Reaktionsverhalten des Benzo[1.3]dioxols bei der elektrophilen aromatischen Substitution zu verstehen:



Bekanntlich liefern z. B. die Bromierung und die Nitrierung ausschließlich das in β -Position substituierte Produkt [2, 3]. Vorausgesetzt, daß die Reaktion nicht thermodynamisch kontrolliert ist, bedeutet das aber, daß sie auch nicht ladungskontrolliert verläuft, denn von den beiden mesomeren Grenzformen 1 und 2



sollte 1 wegen der geringeren Ladungstrennung ein größeres Gewicht besitzen als 2. Dieses wird sowohl durch eine MINDO/3 [4] – als auch durch eine MNDO [5] – Rechnung bestätigt, die für das α -C-Atom eine höhere π -Dichte liefern als für das β -C-Atom (Abb. 1 a und 1 b). Auch die Gesamtelektronendichte für das α -C-Atom ist einer MINDO/3-Rechnung zufolge höher als die für das β -C-Atom (Abbildung 2 a). Zwar widerspricht dem das Ergebnis einer MNDO-Rechnung (Abb. 2 b), allerdings ist hier der Ladungsunterschied zwischen

α - und β -Position deutlich geringer als nach MINDO/3. Die Ergebnisse der erwähnten ESR-Untersuchungen und die in diesem Zusammenhang durchgeführten semiempirischen Rechnungen ergaben dann auch, daß die elektrophile aromatische Substitution des Benzo[1.3]dioxols orbitalkontrolliert verlaufen sollte.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion zu untersuchen, verwendeten wir das Modell von Hoijsink et al. [6], das bereits bei der Untersuchung der Protonierungsreaktion einiger Amine zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt hatte [7].

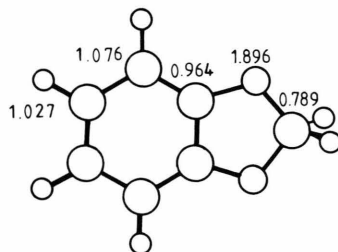


Abb. 1 a. π -Elektronendichteverteilung im Benzo[1.3]dioxol nach MINDO/3 (in e_0).

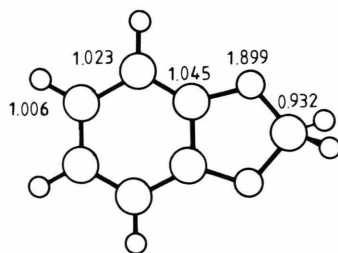
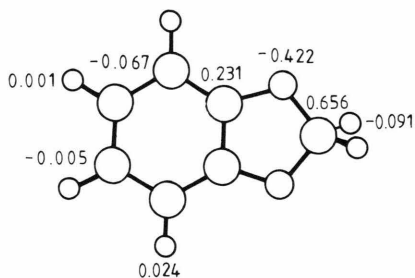
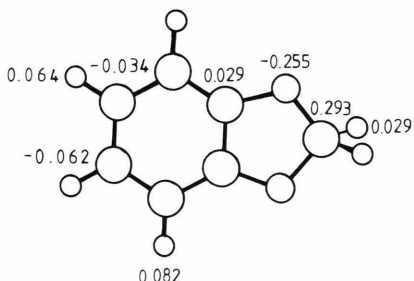


Abb. 1 b. π -Elektronendichteverteilung im Benzo[1.3]dioxol nach MNDO (in e_0).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1.



Abb. 2a. Partialladungen im Benzo[1.3]dioxol nach MINDO/3 (in e_0).Abb. 2b. Partialladungen im Benzo[1.3]dioxol nach MNDO (in e_0).

Weiterhin war es unser Ziel zu klären, ob die Reaktion in Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle unterliegt. Dazu berechneten wir sowohl mit der MINDO/3 – als auch mit der MNDO-Methode die Aktivierungsenergie der Protonierung und der Chlorierung des Benzo[1.3]dioxols. Als Aktivierungsenergie betrachteten wir dabei die Differenz der Energie des Benzo[1.3]dioxols und des durch Angriff eines Elektrophils gebildeten σ -Komplexes. Zusätzlich führten wir Rechnungen am α - und β -Chlorbenzo[1.3]dioxol durch. Ausgehend von Standardbindungsparametern optimierten wir die Geometrien der untersuchten Moleküle und Molekülkationen mit der MINDO/3- und der MNDO-Methode.

Der elektrostatische Anteil der Solvatationsenergie lautet nach Hoijtink et al.:

$$\Delta E_s = -\frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{Q_i(1-\frac{1}{\epsilon}) Q_i}{RV(i)} + \sum_i \sum_j \frac{Q_i(1-\frac{1}{\epsilon}) Q_j}{R_{ij}} \right]$$

Dabei ist ϵ die Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels und Q_i und Q_j sind die Überschußladungen der Atome i und j , die wir aus den semiempirischen

Rechnungen für die Gasphase erhielten. Für die zur Berechnung der Einzentrenanteile erforderlichen van der Waalsschen Radien, $RV(i)$, verwendeten wir die von Germer (C, O, H) [8] bzw. Pauling (Cl) [9] angegebenen Werte. R_{ij} ist der Abstand zwischen den Atomen i und j .

1. Protonierung

In Tab. 1 sind die Protonierungsenergien für die Gasphase

$$\Delta E_{p,g} = E_g(C_7H_7O_2^+) - E_g(C_7H_6O_2)$$

und die wäßrige Lösung ($\epsilon = 81,0$)

$$\Delta E_{p,s} = E_g(C_7H_7O_2^+) + \Delta E_s(C_7H_7O_2^+) - E_g(C_7H_6O_2) - \Delta E_s(C_7H_6O_2) - \Delta E_s(H^+)$$

zusammengefaßt, wobei E_g die Gesamtenergie in der Gasphase ist. Für die Hydratationsenergie des Protons setzten wir den experimentellen Wert [10] ($\Delta E_s(H^+) = -11,7$ eV) ein.

Führt in der Gasphase die Protonierung des β -Kohlenstoffatoms zu einem größeren Energiegewinn als die des α -Kohlenstoffatoms, so ist in wäßriger Lösung die Protonierung des α -C-Atoms die energetisch günstigere Möglichkeit. In beiden Fällen ist die Protonierung des Sauerstoffatoms vom energetischen Standpunkt aus die ungünstigste Möglichkeit, so daß der primäre Schritt der elektrophilen Substitution wohl tatsächlich der Angriff des Elektrophils an das aromatische System ist. In den Tabellen 2a und 2b sind die Energien der durch Protonierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl für den Bereich von $\epsilon = 1,0$ bis $\epsilon = 5,0$ wiedergegeben. Die Abhängigkeiten sind in den Abb. 3a und 3b graphisch dargestellt.

Die Zahlenwerte in Tab. 2a und 2b zeigen, daß im Bereich von $\epsilon = 2,5$ die durch Protonierung der Kohlenstoffatome gebildeten σ -Komplexe die gleiche Energie besitzen. Diesem Ergebnis zufolge ist also damit zu rechnen, daß durch die Wahl eines

Tab. 1. Protonierungsenergien des Benzo[1.3]dioxols in der Gasphase und in wäßriger Lösung (in eV).

Position	Gasphase		Lösung ($\epsilon = 81,0$)	
	MINDO/3	MNDO	MINDO/3	MNDO
O	-7,50	-5,77	0,88	3,12
α -C	-7,64	-6,18	0,37	2,88
β -C	-7,84	-6,30	0,50	2,96

Tab. 2a. Die mit der MNDO-Methode berechneten Gesamtenergien der durch Sauerstoff-, α -C- und β -C-Protonierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels (in eV).

ϵ	O	α -C	β -C
1,0	-1629,27	-1629,69	-1629,80
1,5	-1630,17	-1630,53	-1630,58
2,0	-1630,62	-1630,95	-1630,97
2,5	-1630,89	-1631,20	-1631,20
3,0	-1631,07	-1631,37	-1631,36
3,5	-1631,20	-1631,49	-1631,47
4,0	-1631,30	-1631,58	-1631,55
4,5	-1631,37	-1631,65	-1631,61
5,0	-1631,43	-1631,71	-1631,67

Tab. 2b. Die mit der MINDO/3-Methode berechneten Gesamtenergien der durch Sauerstoff-, α -C- und β -C-Protonierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels (in eV).

ϵ	O	α -C	β -C
1,0	-1606,08	-1606,22	-1606,42
1,5	-1606,53	-1606,80	-1606,89
2,0	-1606,76	-1607,09	-1607,12
2,5	-1606,89	-1607,26	-1607,26
3,0	-1606,98	-1607,38	-1607,36
3,5	-1607,05	-1607,46	-1607,42
4,0	-1607,10	-1607,52	-1607,47
4,5	-1607,13	-1607,57	-1607,51
5,0	-1607,17	-1607,61	-1607,54

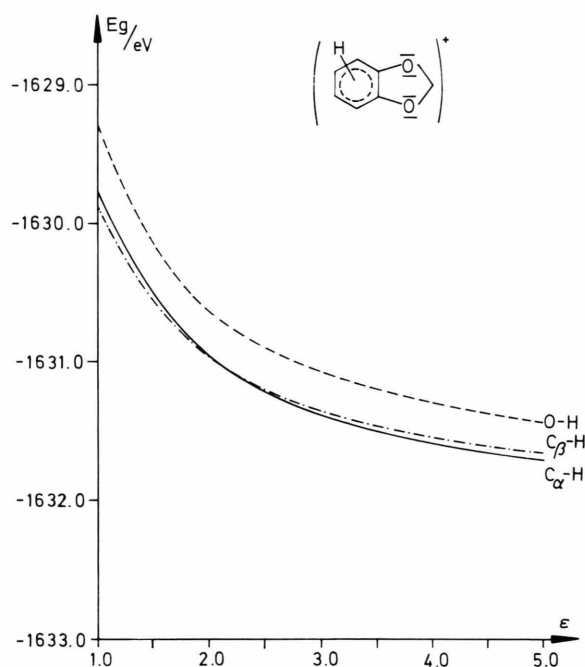


Abb. 3a. Gesamtenergien der durch Protonierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels nach MNDO (---: Protonierung an O, —: Protonierung an C $_{\alpha}$, -·-: Protonierung an C $_{\beta}$).

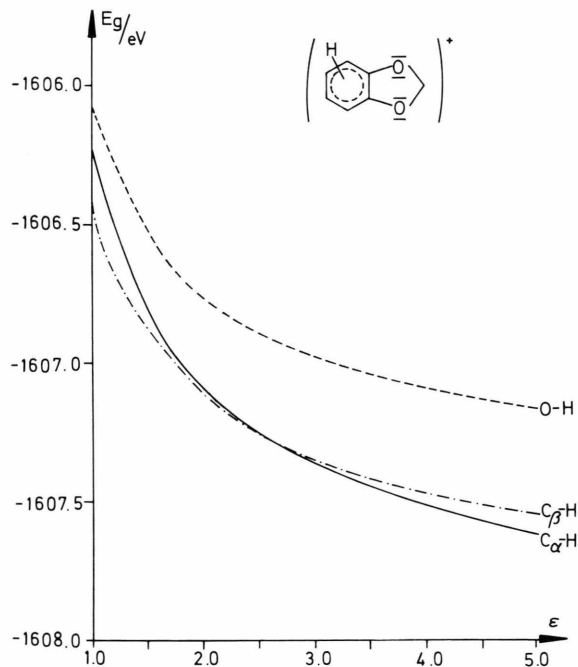


Abb. 3b. Gesamtenergien der durch Protonierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels nach MINDO/3 (---: Protonierung an O, —: Protonierung an C $_{\alpha}$, -·-: Protonierung an C $_{\beta}$).

Lösungsmittels mit einer relativ hohen Dielektrizitätszahl der zum α -Substitutionsprodukt führende σ -Komplex energetisch günstiger werden sollte als der, welcher zum β -Substitutionsprodukt führt.

2. Chlorierung

Während im Falle der Protonierung die MINDO/3- und MNDO-Ergebnisse qualitativ gut

übereinstimmen, weichen die Resultate der beiden Methoden im Falle der Chlorierung voneinander ab. Sie zeigen jedoch eine wichtige trendmäßige Übereinstimmung.

MNDO zufolge besitzt nicht nur der durch Angriff des Cl⁺-Kations an das β -Kohlenstoffatom gebildete σ -Komplex die günstigere Energie (Abb. 4a), sondern auch das β -Chlorbenzo[1.3]dioxol ist energetisch günstiger als die α -Chlorverbindung

(Abbildung 4b). Das kinetisch gebildete Produkt ist diesen Rechenergebnissen zufolge also auch das thermodynamisch stabilere. Die Energien der durch α - bzw. β -Chlorierung gebildeten σ -Komplexe nähern sich mit steigender Dielektrizitätszahl an. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Nach den MINDO/3-Ergebnissen ist zwar in der Gasphase der durch Angriff des Cl⁺-Kations in der α -Position gebildete σ -Komplex energetisch ungünstiger als der β - σ -Komplex, jedoch kehrt sich dieses Verhältnis zwischen $\epsilon = 2,0$ und $\epsilon = 2,5$ um (Abb. 5a). Das β -Chlor-benzo[1.3]dioxol besitzt in der Gasphase eine günstigere Gesamtenergie als die α -Chlorverbindung, jedoch wird dieses Verhältnis beim Übergang in Lösung umgekehrt (Abbildung 5b).

Unterhalb von $\epsilon \approx 2,5$ ist nach MINDO/3 also die Bildung des β -Produktes in Lösung kinetisch kon-

Tab. 3. Die mit der MNDO-Methode berechneten Gesamtenergien der beiden Chlor-benzo[1.3]dioxole, sowie der durch Angriff eines Cl⁺-Kations in α - bzw. β -Position gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels (in eV).

ϵ	α -Chlor-benzo[1.3]-dioxol	β -Chlor-benzo[1.3]-dioxol	α - σ -Komplex	β - σ -Komplex
1,0	-1963,99	-1964,05	-1969,77	-1969,95
10,0	-1963,87	-1963,94	-1972,19	-1972,25
...
100,0	-1963,86	-1963,93	-1972,43	-1972,48

Tab. 4. Die mit der MINDO/3-Methode berechneten Gesamtenergien der beiden Chlor-benzo[1.3]dioxole, sowie der durch Angriff eines Cl⁺-Kations in α - bzw. β -Position gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels (in eV).

ϵ	α -Chlor-benzo[1.3]-dioxol	β -Chlor-benzo[1.3]-dioxol	α - σ -Komplex	β - σ -Komplex
1,0	-1931,29	-1931,33	-1938,70	-1938,95
1,5	-1930,68	-1930,63	-1939,40	-1939,49
2,0	-1930,37	-1930,29	-1939,74	-1939,76
2,5	-1930,19	-1930,08	-1939,95	-1939,93
3,0	-1930,06	-1929,94	-1940,09	-1940,04
3,5	-1929,98	-1929,84	-1940,19	-1940,11
4,0	-1929,91	-1929,76	-1940,26	-1940,17
4,5	-1929,86	-1929,71	-1940,32	-1940,22
5,0	-1929,82	-1929,66	-1940,36	-1940,25

Abb. 4b. Gesamtenergien der Chlor-benzo[1.3]dioxole in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels nach MNDO (—: α -Cl, - - -: β -Cl).

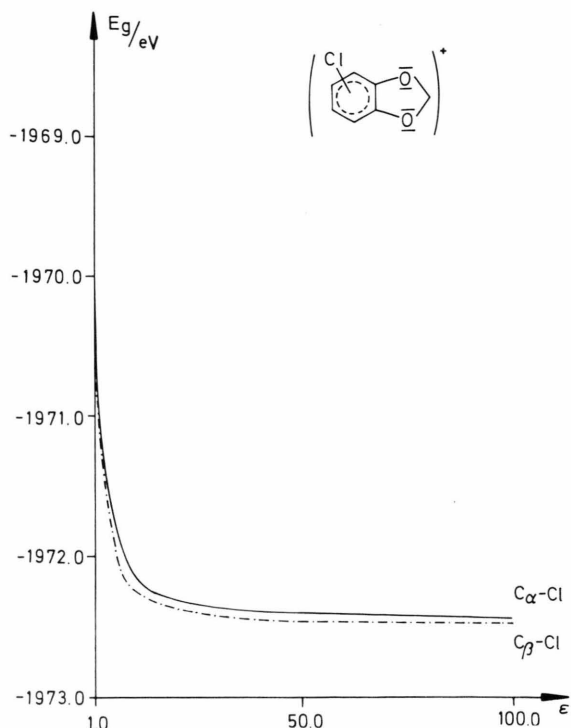
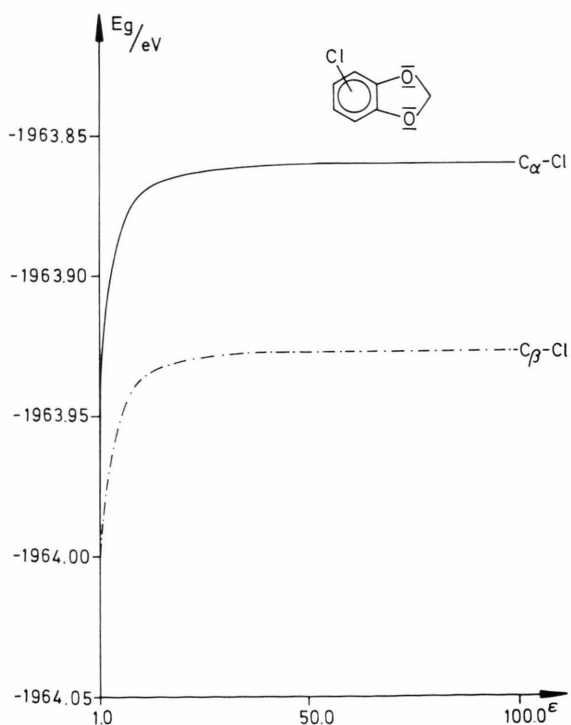


Abb. 4a. Gesamtenergien der durch Chlorierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels nach MNDO (—: Chlorierung an C _{α} , - - -: Chlorierung an C _{β}).



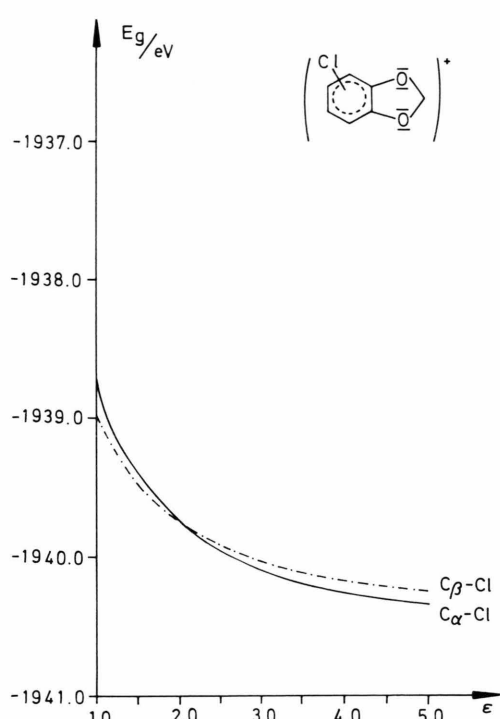


Abb. 5a. Gesamtenergien der durch Chlorierung gebildeten σ -Komplexe in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels nach MINDO/3 (—: Chlorierung an C _{α} , ---: Chlorierung an C _{β}).

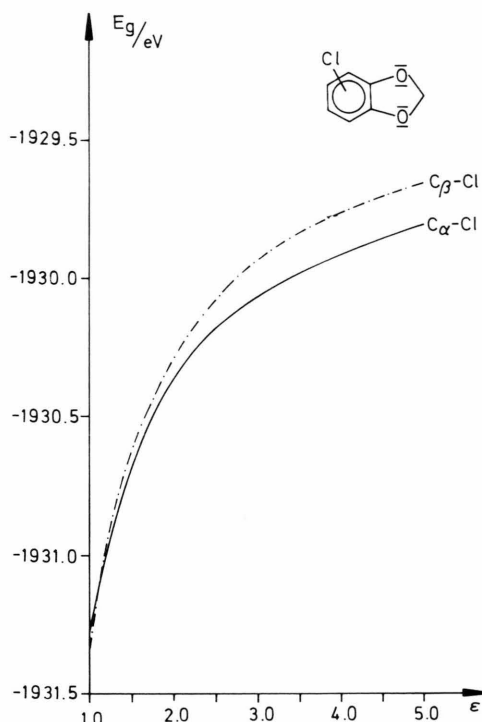


Abb. 5b. Gesamtenergien der Chlor-benzo[1,3]dioxole in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des verwendeten Lösungsmittels nach MINDO/3 (---: α -Cl, -·-: β -Cl).

trolliert, während für hohe Werte der Dielektrizitätszahl das α -Produkt sowohl das kinetische als auch das thermodynamische Produkt ist. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Beide Verfahren ergeben mit steigender Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels eine Annäherung der Energiewerte für die durch α - bzw. β -Chlorierung gebildeten σ -Komplexe. Während es jedoch nach MINDO/3 zu einem Absinken der Energie des durch α -Chlorierung gebildeten σ -Komplexes unterhalb der Energie des β - σ -Komplexes kommt, wird

diese Umkehr bei Anwendung der MNDO-Methode nicht gefunden.

Experimentelle Untersuchungen des elektrophilen Substitutionsverhaltens von Benzo[1,3]dioxol in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels werden zur Zeit von Dallacker durchgeführt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung und dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [1] J. Fleischhauer, S. Ma, W. Schleker, K. Gersonde, H. Twilfer u. F. Dallacker, Z. Naturforsch. **37a**, 680 (1982).
- [2] F. Dallacker, Habilitationsschrift, RWTH Aachen 1963.
- [3] J. Krause, Dissertation, RWTH Aachen 1972.
- [4] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**(6), 1285 (1975).
- [5] M. J. S. Dewar u. W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. **99**(15), 4899 (1977).

- [6] G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij u. W. P. Weijland, Recueil **75**, 487 (1956).
- [7] J. Fleischhauer u. G. Raabe, Z. Naturforsch. **37a**, 46 (1982).
- [8] H. A. Germer, jr., Theor. Chim. Acta Berlin **34**, 145 (1974).
- [9] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [10] D. H. Aue, H. M. Webb u. M. T. Bowers, J. Amer. Chem. Soc. **98**(2), 318 (1976).