

Elektronenstruktur von Alkyl-aryl- und Alkyl-vinyl-ethern¹⁾

Henning Friege und Martin Klessinger*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 18. September 1978

Um das Ausmaß der Konjugation zwischen π -Elektronen der CC-Doppelbindung und freien Elektronenpaaren am O-Atom α,β -ungesättigter Ether zu ermitteln, wurden die Photoelektronenspektren einer Anzahl von Alkyl-aryl-ethern 1 – 3 aufgenommen und mit den Spektren von Alkyl-vinyl-ethern 5 verglichen. Die Ergebnisse lassen sich mit Hilfe von Orbitalkorrelationsdiagrammen vollständig interpretieren, sofern man energetisch hochliegende σ -Orbitale geeigneter Symmetrie in die Betrachtung einbezieht. Sterisch gehinderte Alkyl-aryl-ether nehmen eine perpendikuläre Konformation ein, die bei sterisch nicht gehinderten Verbindungen wie etwa Anisol als zweite weniger stabile Form gefunden wird. Im Fall der Alkyl-vinyl-ether überwiegt aufgrund einer nicht-bindenden Wechselwirkung die *s-cis*-Konformation bei sterisch nicht gehinderten Ethern, während sonst die *s-trans*-Konformation bevorzugt wird. Durch die Aufnahme von Photoelektronenspektren bei Temperaturen bis 510 K lassen sich die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Konformeren abschätzen. Die Ergebnisse der PE-Untersuchungen können zur Interpretation von Reaktionen α,β -ungesättigter Ether herangezogen werden.

Electronic Structure of Alkyl Aryl and Alkyl Vinyl Ethers¹⁾

For the evaluation of the interactions between π electrons of the CC double bond and lone pairs at the O atom of α,β -unsaturated ethers p. e. spectra of some alkyl aryl ethers 1 – 3 were recorded and compared with those of alkyl vinyl ethers 5. The data could be interpreted by means of orbital correlation diagrams provided the interaction with energetically high-lying σ orbitals of the correct symmetry was taken into account. Sterically hindered alkyl aryl ethers were found to exist in a perpendicular conformation; in sterically unhindered ethers like anisole a less stable isomer having this conformation was detected. In the case of alkyl vinyl ethers non-bonding interactions favour the *s-cis* conformation, whereas sterically hindered molecules of this type prefer the *s-trans* form. From p. e. spectra at higher temperatures (up to 510 K) the relative conformational energies are estimated. The results of the p. e. analysis are used for the interpretation of some reactions of α,β -unsaturated ethers.

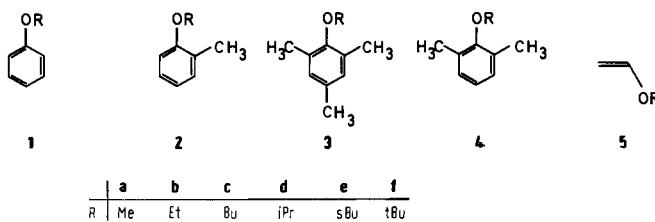
Die Photoelektronen-(PE)-Spektren α,β -ungesättigter bzw. aromatischer Ether geben im Rahmen der Gültigkeit der Koopmans-Näherung²⁾ $I_n^* \simeq -\epsilon_n$, nach der die vertikalen Ionisationspotentiale I_n^* durch die negativen Orbitalenergien gegeben sind, Auskunft über die Konjugation zwischen freien Elektronenpaaren am Sauerstoff-Atom (n_O -Orbital) und CC-Doppelbindungen (π_{CC} -Orbital). In einer Reihe von PE-Untersuchungen an Anisol und verwandten Verbindungen^{3 – 10)} wurden in den letzten Jahren vor allem der Unterschied zwischen der $n_O - \pi$ - und der $n_S - \pi$ -Wechselwirkung^{4, 7, 9)} bei analogen Thioverbindungen sowie der Einfluß sterischer Effekte^{5 – 8)} auf die $n_O - \pi$ -Konjugation diskutiert. Eine Verringerung der $n_O - \pi$ -Wechselwirkung tritt dann in Erscheinung, wenn, wie etwa beim *tert*-Butyl-phenyl-ether, der Alkylrest am Ethersauerstoff besonders sperrig ist^{7, 8)}, oder wenn die Bindung zwischen dem aromatischen Rest und

dem Ethersauerstoff durch Alkylsubstituenten in den *o*-Positionen flankiert wird⁵⁻⁷⁾. Dies macht den großen Einfluß von Substitutionen in *o*,*o'*-Position auf die physiologische Wirksamkeit¹¹⁾ und Reaktivität¹²⁾ von Alkyl-phenyl-ethern verständlich und unterstreicht die Bedeutung dieser Wechselwirkung für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Alkyl-aryl-ether.

Für eine Reihe von Alkyl-vinyl-ethern konnten wir kürzlich auf Grund der Abhängigkeit der n_O - π -Wechselwirkung von der gegenseitigen Orientierung der n_O - und π -Orbitale die Konformation aus dem PE-Spektrum ableiten¹³⁾ und mit Hilfe von temperaturabhängigen PE-Spektren zeigen, daß solche Alkyl-vinyl-ether, deren Alkylrest am α -C-Atom unverzweigt ist, die *s-cis*- und in einem geringen Anteil die *s-trans*-Konformation einnehmen, während die am α -C verzweigten Ether in der *s-trans*-Konformation vorliegen und bei höheren Temperaturen in eine *gauche*-Konformation übergehen¹³⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Deutung dieser Ergebnisse auf der Grundlage eines qualitativen Korrelationsdiagramms unter Einschluß von Orbitalen der CH_3 -Gruppe gegeben und gezeigt, daß sich diese Untersuchungen mit Erfolg auf Alkyl-aryl-ether ausdehnen lassen. Dabei interessiert vor allem, ob ein quantitativer Zusammenhang zwischen sterischen Effekten und Ionisationspotentialen besteht, der es ermöglicht, aus den PE-Spektren in einfacher Weise die Konformation zu ermitteln, und ob die Alkyl-aryl-ether ähnlich wie die Alkyl-vinyl-ether in mehreren Konformationen vorliegen können.

Untersucht wurden die PE-Spektren der Alkyl-phenyl-ether **1**, der Alkyl-(2-methyl-phenyl)-ether¹⁴⁾ **2** sowie der Alkyl-mesityl-ether **3** (jeweils das Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und *tert*-Butyl-Homologe), die im Zusammenhang mit den von *Mellor et al.*⁷⁾ publizierten Daten der Alkyl-(2,6-dimethylphenyl)-ether **4** diskutiert werden. Weiterhin werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen¹³⁾ an den Alkyl-vinyl-ethern **5** zum Vergleich herangezogen.



R	a	b	c	d	e	f
	Me	Et	Bu	iPr	sBu	tBu

Photoelektronen-Spektren

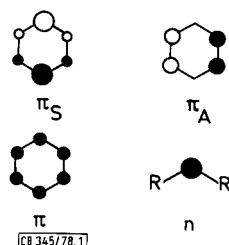
In Tab. 1 sind PE-Daten für die untersuchten Alkyl-phenyl-ether **1** und die substituierten Verbindungen **2** und **3** zusammengestellt. Die ersten beiden vertikalen Ionisationspotentiale I_1^* und I_2^* sind innerhalb der Reihen nahezu konstant, lediglich die Werte für I_1^* weichen für R = tBu in den Reihen **1** und **2** von den übrigen Werten ab, nicht aber in der Reihe **3**. Der Wert von I_2^* wird offenbar ausschließlich durch die Methylsubstitution am Phenylring bestimmt, während I_3^* in allen drei Reihen mit der Größe des Alkylrestes R abnimmt.

Diese Befunde lassen sich in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen⁴⁾ mit Hilfe der in Abb. 1 zusammengestellten π -Orbitale des Benzols und der Ethergruppierung wie folgt deuten: I_2^* entspricht dem Benzol-MO π_A , das bezüglich einer Spiegelebene durch

Tab. 1. Ionisationspotentiale von Alkyl-phenyl-ethern **1**, Alkyl-(2-methylphenyl)-ethern **2** und Alkyl-mesityl-ethern **3** in eV

	I_1^v	I_2^v	I_3^v	I_4^v	ΔI_{31}^v
1a	8.45	9.25	11.14	11.65	2.69
1b	8.36	9.25	10.95	11.40	2.59
1d	8.42	9.31	10.87	11.33	2.45
1f	8.77	9.27	9.77	11.25	1.00
2a	8.24	8.94	10.93	11.31	2.69
2b	8.21	8.96	10.86	11.37	2.65
2d	8.24	8.94	10.76	11.25	2.52
2f	8.45	8.98	9.73	11.13	1.16
3a	8.28	8.57	9.85	10.96	1.57
3b	8.28	8.57	9.75	10.94	1.47
3d	8.15	8.63	9.71	10.81	1.56
3f	8.27	8.50	9.49	9.64	1.22

die Atome C-1 und C-4 antisymmetrisch ist und folglich mit dem Orbital n_O des ein-samen Elektronenpaars nicht in Wechselwirkung treten kann und das im unsubstituierten Benzol bei 9.2, eV, in Toluol und Mesitylen aber bei 9.0 und 8.6, eV liegt¹⁵⁾. I_1^v und I_3^v müssen demnach den Orbitalen entsprechen, die durch die Wechselwirkung des bezüglich der Spiegelebene durch C-1 und C-4 symmetrischen π -MO's mit n_O entstehen, so daß die Aufspaltung $\Delta I_{31}^v = I_3^v - I_1^v$, die ebenfalls in Tab. 1 angegeben ist, die konjugative Wechselwirkung zwischen Ethersauerstoff und π -Elektronen des Phenylrestes erkennen läßt. Bei den Vinylethern dagegen konnten wir zeigen¹³⁾, daß sich I_1^v und I_2^v der antibindenden und der bindenden Kombination aus dem π -MO des Vinylrestes und dem n_O -Orbital zuordnen lassen, so daß hier die Differenz $\Delta I_{21}^v = I_2^v - I_1^v$ ein Maß für die konjugative Wechselwirkung darstellt.

Abb. 1. π -Orbitale des Benzols und des Ether-Sauerstoffs

Wie Abb. 2 zeigt, können bei Temperaturerhöhung auf 533 K bei den Alkyl-phenyl-ethern ähnliche Veränderungen der PE-Spektren beobachtet werden wie bei den Alkyl-vinyl-ethern¹³⁾ **5**: In den Spektren von **1a**, **b**, **2a** und **d** ist zu erkennen, daß bei höheren Temperaturen vor der dritten Ionisationsbande, deren Intensität deutlich abnimmt, eine zusätzliche Bande erscheint, während die erste Bande nach höheren Energien hin verbreitert wird. Ordnet man die auf Grund der Bandenüberlagerung nur schlecht erkennbare Schulter in der ersten Bande dem I_1^v und die neue Bande vor der dritten Hauptbande dem I_3^v einer weniger stabilen Konformation zu (Tab. 2), so ergeben sich für ΔI_{31}^v Werte,

die mit < 2 eV erheblich kleiner sind als die in Tab. 1 für die stabilere Konformation angegebene Aufspaltung ΔI_{31}^v .

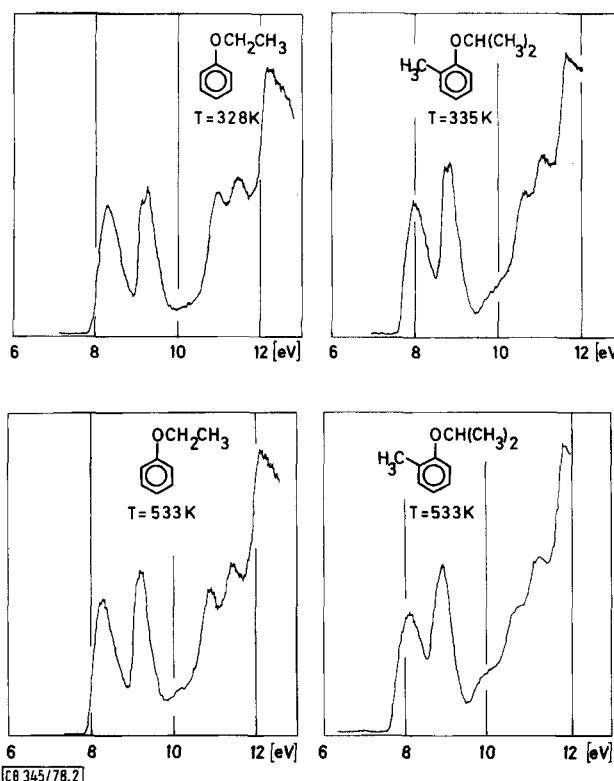


Abb. 2. Photoelektronenspektren von Phenol (1b) sowie von Isopropyl-(2-methylphenyl)-ether (2d) bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 6 bis 13 eV

Tab. 2. Ionisationspotentiale der weniger stabilen Konformation einiger Alkyl-aryl-ether (in eV)

	I_1^v	I_3^v	ΔI_{31}^v
1a	8.8	10.4	1.6
1b	8.7	10.2	1.5
2a	8.5	10.2	1.7
2d	8.4 (± 0.2 eV)	10.1 (± 0.1 eV)	1.7 (± 0.3 eV)

Für die Größe der Orbitalaufspaltung ΔI_{31}^v bei den Alkyl-aryl-ethern bzw. ΔI_{21}^v bei den Alkyl-vinyl-ethern ist einerseits die Energie der Ausgangsorbitale, andererseits das Ausmaß der konjugativen Wechselwirkung entscheidend. Eine Interpretation der ΔI^v -Werte muß beide Effekte berücksichtigen. Wir diskutieren daher zunächst den Einfluß der Alkylreste auf die n_o -Orbitalenergien und anschließend die $n_o - \pi$ -Wechselwirkung.

Der induktive Effekt der Alkylgruppen

Die Variation von I_2^* bei den Alkyl-vinyl-ethern bzw. von I_3^* bei den Alkyl-aryl-ethern mit der Größe des Alkylrestes R wird weitgehend durch den induktiven Effekt der Alkylgruppen bestimmt, der mit zunehmender Kettenlänge und Kettenverzweigung ansteigt. Wird $I_n^*(RX)$ einer Verbindung RX durch den Alkylrest R induktiv beeinflußt, so gilt¹⁶⁾

$$I_n^*(RX) = I_n^*(\text{CH}_3\text{X}) + \mu_R \lambda_{RX},$$

wobei μ_R für den Alkylrest R und λ_{RX} für die Verbindungsklasse RX charakteristische Konstanten sind. In Abb. 3 sind die I_3^* der Alkyl-aryl-ether bzw. I_2^* der Alkyl-vinyl-ether gegen I_1^* der Alkyliodide aufgetragen. Setzt man willkürlich $\lambda_{RI} = 1$, so sollten alle Punkte auf der Geraden

$$I_n^*(RX) = I_1^*(RI) \cdot \lambda_{RX} + \text{const.}$$

liegen. Dies ist für die Alkyl-aryl-ether recht gut erfüllt, wobei sich erwartungsgemäß für die Reihen 1, 2, 3 und 4 unterschiedliche Geraden vergleichbarer Steigung ergeben.

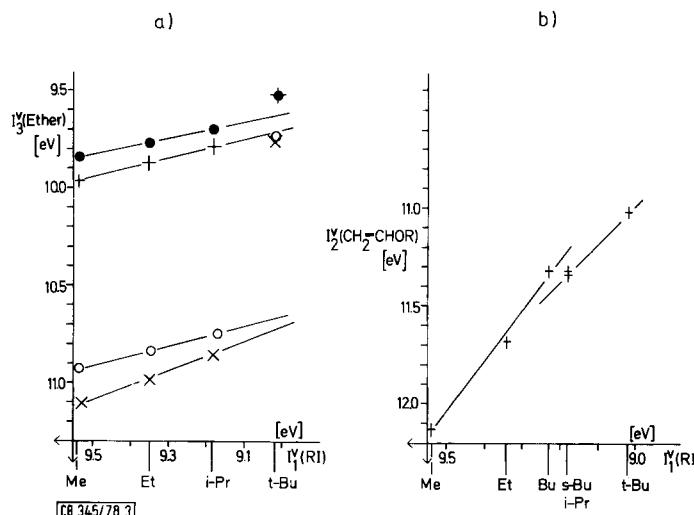


Abb. 3. (a) Auftragung der I_3^* der Alkyl-phenyl-ether (\times), der Alkyl-(2-methylphenyl)-ether (\circ), der Alkyl-mesityl-ether (\bullet) und der Alkyl-(2,6-dimethylphenyl)-ether (+) gegen die I_1^* der Alkyliodide; (b) Auftragung der I_2^* der Alkyl-vinyl-ether gegen die I_1^* der Alkyliodide

Deutlich ist jedoch bei allen vier Reihen eine Abweichung der *tert*-Butylether von der linearen Beziehung zu erkennen, die für die in 2- und 6-Stellung im Phenylkern substituierten Derivate 3f und 4f sehr geringer ist als für die im Phenylkern un- bzw. monosubstituierten Verbindungen 1f und 2f, wo die Abweichung von der Geraden etwa 1 eV beträgt und damit zu einer ähnlichen Verschiebung von I_3^* führt, wie sie bei 1a, b, 2a und d beim Übergang von der stabileren in die weniger stabile Konformation beobachtet werden (Tab. 2).

Aus diesen Befunden muß man schließen, daß bei den Alkyl-aryl-ethern der Reihen **1** und **2** sterische Effekte nur dann eine Rolle spielen, wenn $R = t\text{Bu}$ ist, daß also bei allen anderen Vertretern dieser Reihen die Ethergruppierung und der Arylrest koplanar angeordnet sind, so daß eine maximale Wechselwirkung zwischen n_{O}^- - und π -Orbitalen möglich ist. Sind sowohl die 2- als auch die 6-Stellung substituiert, so ist bereits für $R = \text{Me}$ keine ebene Anordnung mehr möglich.

Bei den Alkyl-vinyl-ethern ergeben sich zwei Geraden etwas unterschiedlicher Steigung für die Ether, deren Alkylrest R am α -C-Atom unverzweigt (**5a–c**) bzw. verzweigt ist (**5d–f**). Dieses Verhalten steht im Einklang mit unseren PE-Messungen¹³⁾, nach denen **5a–c** überwiegend in der *s-cis*-Konformation, **5d–f** dagegen überwiegend in der *s-trans*-Konformation vorliegen.

Orbitalkorrelationsdiagramme

Aus dem Korrelationsdiagramm des Methyl-vinyl-ethers (Abb. 4) sieht man, daß eine Beschränkung auf die π -Orbitale nicht sinnvoll ist: Es zeigt sich zwar, daß die Bandenaufspaltung $\Delta I'_{21}$ im PE-Spektrum eines planaren Ethers erheblich größer sein sollte als eines Ethers in einer nicht ebenen *gauche*-Konformation, doch kann zwischen der *s-cis*- und der *s-trans*-Konformation in diesem Modell nicht unterschieden werden, da die Wechselwirkung für die beiden möglichen planaren Konformationen gleich ist (Abb. 4, linker Teil). Berücksichtigt man dagegen, daß es ein weiteres Orbital mit π -Symmetrie

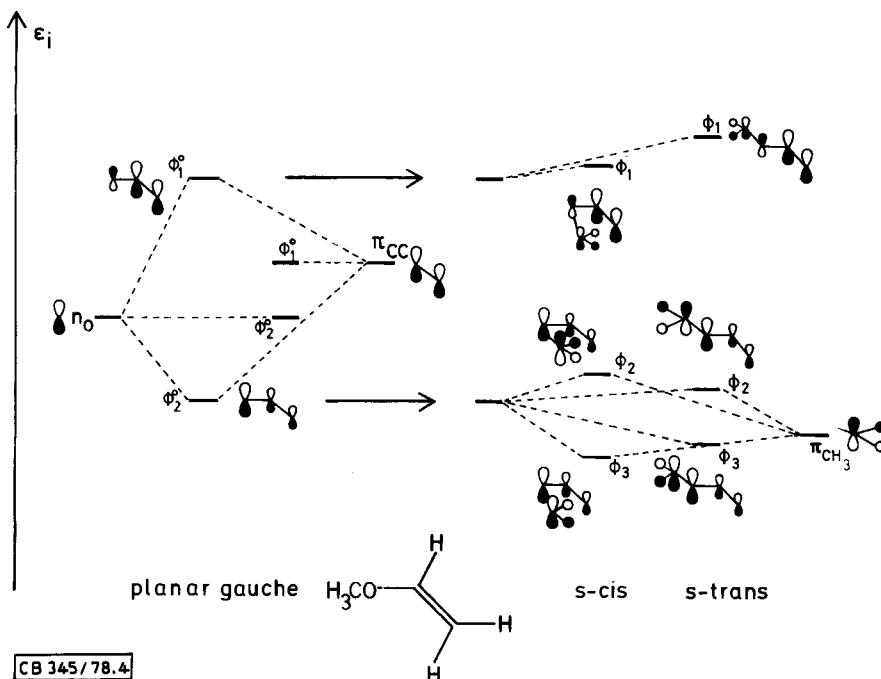


Abb. 4. Orbitalkorrelationsdiagramm des Methyl-vinyl-ethers, links Berücksichtigung des π_{CC} - und des n_{O}^- -Orbitals, rechts zusätzliche Einbeziehung des π_{CH_3} -Orbitals

gibt, nämlich das π_{CH_3} -Orbital der Alkylgruppe R, das nicht nur mit dem benachbarten n_{O} -Orbital, sondern auch mit dem π_{CC} -Orbital durch den Raum in Wechselwirkung treten kann, so sollte für die *s-trans*-Konformation $\Delta \Gamma'_{21}$ größer sein als für die *s-cis*-Konformation (rechter Teil der Abb. 4). Denn während die durch die direkte Wechselwirkung des π_{CH_3} -Orbitals mit dem Allyl-Anion isoelektronischen C=C–O-Gruppierung eine Stabilisierung des π_{CH_3} -Orbitals (ϕ_3 in Abb. 4) und eine Destabilisierung des höchsten MO's ϕ_1 zur Folge hat, ist aus geometrischen Gründen die zusätzliche Wechselwirkung durch den Raum, die auf die MO's ϕ_1 und ϕ_3 stabilisierend und auf ϕ_2 destabilisierend wirkt, in der *cis*-Anordnung ausgeprägter als in der *trans*-Anordnung. Daraus lässt sich ferner ableiten, daß die *s-cis*-Konformation stabiler ist als die *s-trans*-Konformation, was auch mit den Ergebnissen unserer temperaturabhängigen PE-Messungen¹³⁾ übereinstimmt.

Dies Beispiel macht deutlich, daß man bei Berücksichtigung des π_{CH_3} -Orbitals für Methyl-vinyl-ether ein qualitatives Orbital-Korrelationsdiagramm erhält, das mit den Ergebnissen detaillierterer quantenchemischer Rechnungen^{17, 18)} bezüglich der relativen

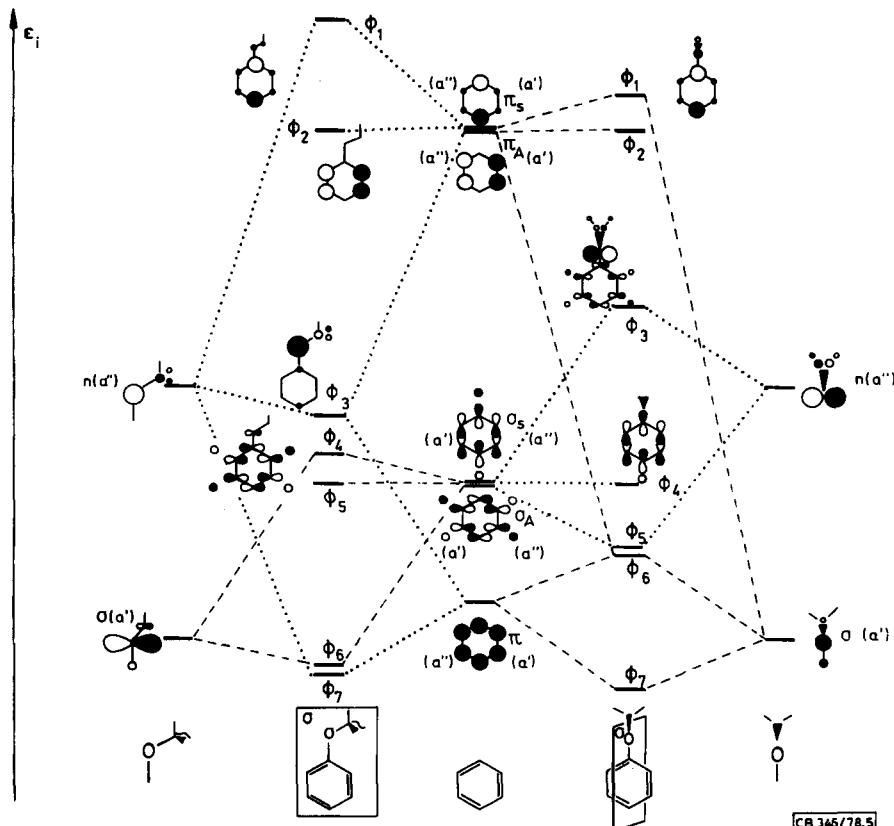


Abb. 5. Orbitalkorrelationsdiagramm des Anisols für die planare Konformation (links) und die nicht-planare (rechts); Korrelationen zwischen Orbitalen der Symmetrierasse a' sind mit \cdots , zwischen Orbitalen der Rasse a'' mit \dots angedeutet

π -MO-Energien sowie bezüglich der Gesamtenergien der verschiedenen Konformationen in bester Übereinstimmung steht und die PE-Spektren der Alkyl-vinyl-ether widerspruchsfrei zu interpretieren gestattet.

In Abb. 5 ist das entsprechende Korrelationsdiagramm für Anisol in der planaren Konformation und in der um 90° verdrillten senkrechten Konformation dargestellt. In Übereinstimmung mit den bei der Beschreibung der PE-Spektren dargelegten Überlegungen wird deutlich, daß die Differenz $\Delta I'_{31}$ der den Orbitalen ϕ_1 und ϕ_3 entsprechenden Ionisationspotentialen in der planaren Form erheblich größer ist als in der senkrechten Form, während in beiden Konformationen I'_2 im wesentlichen durch das ungestörte π_A -Orbital des Phenylrestes beschrieben wird. Doch zeigt das Diagramm auch, daß in der planaren Form die durch die konjugative Wechselwirkung hervorgerufene Aufspaltung der Energien von ϕ_1 und ϕ_3 nicht symmetrisch ist, da das n_O -Orbital auch mit dem tiefsten π -MO des Phenylrestes in Wechselwirkung treten kann.

Sowohl in der planaren als auch in der senkrechten Konformation ist eine Wechselwirkung von Orbitalen der Methoxygruppe mit einem der entarteten σ -Orbitale σ_S bzw. σ_A des Phenylrestes möglich. Während hiervon in der planaren Struktur nur tiefer liegende σ -Orbitale betroffen sind, ist es in der senkrechten Form das n_O -Orbital, das durch diese Wechselwirkung angehoben wird, so daß in einer senkrechten Konformation I'_3 infolge der Wechselwirkung des n_O mit einem σ -Gerüst-MO des Benzols keiner reinen Ionisation aus einem freien Elektronenpaar entspricht. Damit ist auch geklärt, warum die Zunahme von I'_1 beim Übergang von der planaren in die verdrillte Form geringer ausfällt als die Abnahme von I'_3 .

Geht man davon aus, daß infolge des geringen Energieunterschiedes die Wechselwirkung zwischen n_O - und dem σ_A -Orbital in der senkrechten Konformation der Wechselwirkung zwischen n_O - und π_S -Orbital in der planaren Konformation vergleichbar ist, so würde dies auf eine Stabilisierung der senkrechten Form hinweisen, die demnach als zweite Konformation der Alkyl-aryl-ether zu diskutieren wäre.

Diskussion der Ergebnisse

Die PE-Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen haben gezeigt, daß sowohl die Alkyl-vinyl-ether als auch die Alkyl-aryl-ether in verschiedenen Konformationen vorliegen können. Die Ergebnisse der Abb. 3a führen zu dem Schluß, daß mit Ausnahme der *tert*-Butylderivate alle Verbindungen einer Alkyl-aryl-ether-Reihe jeweils in der gleichen Konformation vorliegen, daß sich also der Torsionswinkel nicht kontinuierlich mit der Größe des Alkylrestes R ändert. Man wird deshalb den Alkyl-phenyl-ethern **1** und auch den Alkyl-(2-methylphenyl)-ethern **2** eine planare Konformation zuschreiben, wenn R nicht *tert*-Butyl ist, wobei die unterschiedlichen $\Delta I'_{31}$ -Werte allein durch den induktiven Effekt des Alkylrestes auf das n_O -Orbital bestimmt sind.

Die gegenüber **1a**, **b**, **d** und **2a**, **b**, **d** wesentlich geringere Aufspaltung $\Delta I'_{31}$ bei den sterisch gehinderten Ethern der Reihen **3** und **4** läßt auf eine senkrechte Konformation schließen, die auf Grund des vergleichbaren Wertes für $\Delta I'_{31}$ auch für die *tert*-Butylderivate **1f** und **2f** anzunehmen ist. Zu erklären bleibt dann noch die Tatsache, daß in dem Diagramm der Abb. 3a auch die *tert*-Butylderivate **3f** und **4f** nicht auf den Geraden liegen, wenn auch die Abweichung sehr gering ist.

Die Hochtemperatur-PE-Spektren der Alkyl-aryl-ether **1a**, **b**, **2a** und **d** zeigen, daß auch für sie eine zweite, weniger stabile Konformation existiert, für die entsprechend den anhand des Orbitalkorrelationsdiagramms angestellten Überlegungen wie bei den sterisch gehinderten Ethern ein Torsionswinkel von 90° anzunehmen ist.

Bei den Alkyl-vinyl-ethern entspricht die senkrechte Konformation einem Potentialmaximum; ein Minimum für die senkrechte Konformation der Alkyl-phenyl-ether wurde bisher nur auf Grund von quantenchemischen¹⁹⁾ und Kraftfeld-Rechnungen²⁰⁾ angenommen. Dagegen konnte in IR-^{21,22)} und MW-Spektren²³⁾ ausschließlich die planare Konformation nachgewiesen werden, während die Autoren einer Elektronenbeugungsuntersuchung an Anisol²⁴⁾ Anteile einer nicht-planaren Konformation postulieren; dieser Befund wird durch Dipol- und Kerr-Konstanten-Messungen²⁵⁾ bestätigt. Letztere Ergebnisse können allerdings auch mit einer sehr niedrigen Potentialbarriere für die C—O-Rotation erklärt werden.

Die für **3f** und **4f** zu erwartenden Abstände von 170 pm zwischen H-Atomen der *tert*-Butylgruppen und der Methylgruppen im Ring legen die Annahme eines sterischen Effektes zusätzlich zu der Verdrillung um 90° nahe. In Analogie zu den Überlegungen von Walsh für Moleküle vom Typ AH₂²⁶⁾ kann man eine Vergrößerung des COC-Winkels annehmen, welche die Energie des dem I_3' entsprechenden MO anheben sollte, was für **3f** und **4f** auch beobachtet wird (Tab. 1)²⁷⁾.

Geht man davon aus, daß für die PE-Spektren der stabilen und der weniger stabilen Konformation alle die Intensität der PE-Banden beeinflussenden Faktoren, vor allem die Apparatekonstante, die kinetische Energie der Photoelektronen und der Charakter des MO's, vergleichbar sind, so kann aus der Temperaturabhängigkeit der Bandenintensitäten Information über die Energieunterschiede der Konformeren und das Konformerenverhältnis etwa bei Raumtemperatur gewonnen werden (Tab. 3).

Tab. 3. Differenz der Konformationsenergie E (nichtplanar) — E (planar) = $\Delta\bar{E}$ und deren Varianz (in kJ) sowie Konformerenverhältnis N (planar): N (nichtplanar) = $N_p : N_{np}$ bei Raumtemperatur

	$\Delta\bar{E}$	σ^2	$N_p : N_{np}$
1a	5.7	± 0.6	91 : 9
1b	4.0	± 0.9	84 : 16
2a	7.3	± 1.5	91 : 9
2d	5.3	± 0.4	82 : 18

Die Energiewerte basieren auf der Annahme, daß die Alkyl-phenyl-ether **1a** und **b** sowohl zwei entartete ebene wie auch zwei entartete verdrillte Konformationen besitzen, während die Alkyl-(2-methylphenyl)-ether **2a** und **d** aufgrund der *ortho*-ständigen Methylgruppe nur in einer planaren, aber zwei verdrillten Konformationen existieren können.

Ähnliche Ergebnisse darf man für die nicht untersuchten Ether **1d** und **2b** erwarten.

Die PE-spektroskopischen Ergebnisse über die $n_o - \pi$ -Konjugation erlauben die Interpretation der unterschiedlichen Reaktivität α,β -ungesättigter Ether: Die Reaktion von Cyclohexyl- und *tert*-Butyl-vinyl-ether mit Tetracyanethylen zu Cyclobutan-Derivaten verläuft etwa fünf- bis zehnmal schneller als die der entsprechenden Ethyl- bzw. Butylverbindungen²⁸⁾. Das findet eine einfache Erklärung in der unterschiedlichen Konformation der entsprechenden Ether: die HOMO-Energien der *s-cis*-konfigurierten Ethyl- und

Butyl-vinyl-ether (**5b, c**) sind etwa gleich, während das HOMO des *s-trans*-konfigurierten *tert*-Butyl-Homologen (**5f**) um etwa 0.3 eV höher liegt; das hier nicht untersuchte Cyclohexyl-Homologe dürfte wegen der Verzweigung am α -C ebenfalls die *s-trans*-Konformation besitzen, so daß die Energie des HOMO der von **5d–f** vergleichbar ist. Da die HOMO-Energien nur geringfügig von dem induktiven Effekt des jeweiligen Alkylrests, vielmehr jedoch von dessen sterischen Eigenschaften (Verzweigung am α -C) abhängen, kann die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeiten gegen Taft'sche σ^* -Konstanten nicht zu einer guten Korrelation²⁸⁾ führen.

Alkyl-vinyl-ether gelten als schlechte Dipolarophile²⁹⁾, wobei unseres Wissens nach nur am α -C unverzweigte Moleküle (**5a, c**) untersucht wurden. Trägt man Isopropyl-vinyl-ether (**5d**) oder andere am α -C verzweigten Ether in die von *Sustmann* und *Trill* angegebene Reaktivitätskurve²⁹⁾ ein, so ergibt sich, daß diese *s-trans*-konfigurierten Verbindungen aufgrund ihres energetisch höheren HOMO's in 1,3-dipolaren Cycloadditionen wesentlich besser als die *s-cis*-konfigurierten Homologen reagieren sollten.

Konformativ Einflüsse scheinen weiterhin bei der Hg^{II} -katalysierten Umetherung³⁰⁾ und der homogenen Vinylether-Polymerisation³¹⁾ eine Rolle zu spielen.

Die bei den Alkyl-vinyl-ethern gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auch auf (*Z*)- und (*E*)-Alkyl-propenyl-ether^{32–33)} übertragen; bei dieser Verbindungsklasse muß allerdings zusätzlich die nichtbindende Wechselwirkung des π_{CH_3} -Orbitals der Methylgruppe am C-2 mit dem n_{σ} -Orbital berücksichtigt werden³⁴⁾.

Bei den Alkyl-aryl-ethern kann eine Reihe von Beispielen für den Einfluß der Konformation auf die Reaktivität gefunden werden. So nimmt etwa die Solvolysegeschwindigkeit von *p*-Alkoxybenzylchloriden in 90proz. wäßrigem Ethanol in der Reihe OMe, OEt, OiPr zu, fällt dann aber für R = O*t*Bu erheblich ab³⁵⁾. Der gleiche Trend gilt für die Reaktion von Alkyl-(4-methylphenyl)-ethern mit Mn(OAc)₃¹²⁾. Die Nitrierung von Hydrochinon-methyl-alkyl-ethern ergibt ein Gemisch von zwei Produkten, nämlich die zur Alkoxy-Gruppe *ortho*- bzw. *meta*-ständigen Nitrohydrochinonether, wobei der Anteil an *ortho*-nitriertem Produkt bei R = *t*Bu außergewöhnlich hoch ist³⁶⁾. Es konnte gezeigt werden, daß das *ortho/meta*-Verhältnis mit der Destabilisierung des MO's n_O^+ , der bindenden Kombination der freien Elektronenpaare an den beiden O-Atomen, gegenüber dem n_O^+ -MO der Stammverbindung Hydrochinon-dimethylether korreliert werden kann⁸⁾. Dieser Befund deckt sich mit unserer Interpretation der PE-Spektren von Alkyl-phenyl-ethern.

Experimenteller Teil

PE-Spektren: Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer. Die Thermostatisierung der Proben für die Hochtemperatur-Messungen wurde durch Beheizung (Umwälz-Thermostat 75/4S der Fa. Juchheim) des mit der Ionisationskammer verbundenen Lampenkopfs erreicht. — ¹H-NMR-Spektren: Varian-NMR-Spektrometer HA 100; Lösungsmittel CDCl₃; innerer Standard TMS. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 257. — Massenspektren: Varian-Massen-Spektrometer SM 1 B, Ionisationsenergie 70 eV.

Die Methyl-, Ethyl- und Isopropyl-aryl-ether wurden über Williamson-Reaktionen synthetisiert und gaschromatographisch gereinigt, die *tert*-Butyl-aryl-ether erhielten wir nach *Lawesson* und *Yang*³⁷⁾. Die erstmals beschriebenen Verbindungen **3d** und **f** wurden wie folgt dargestellt:

Isopropyl-mesityl-ether (3d): 5.75 g (0.25 mol) Natrium in 400 ml absol. Ethanol wurden mit 34 g (0.25 mol) 2,4,6-Trimethylphenol und 24.6 g (0.2 mol) 2-Brompropan umgesetzt. Das entstehende Produktgemisch wurde nach Aufarbeitung³⁸⁾ fraktioniert. Eine bei ca. 375 K/15 Torr übergehende Fraktion wurde einer Säulentrennung unterworfen (Al_2O_3 basisch, Akt. III, Laufmittel Petrolether/Ether 20 : 1). Ausb. (aus GC berechnet) 15.0 g (43 %).

¹H-NMR: δ = 1.3(d, J = 6 Hz; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.2(s; 9H, CH_3 am Aromaten), 4.1(sept, J = 6 Hz; 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.7(s; 2H, Aromaten-H). — IR: 2980—2860(C—H), 1220(C—O), 1115(C—O), 860 cm^{-1} (γ CH). — MS: m/e = 178 (24 %, M^+), 136 (100 %, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178.3) Ber. C 80.90 H 10.11 O 8.90 Gef. C 80.74 H 10.14 O 8.71

tert-Butyl-mesityl-ether (3f): Analog einer Vorschrift zur Darstellung von *tert*-Butyl-phenylether (1f)³⁷⁾ wurden 5.8 g Magnesium (0.24 mol) mit 46.5 g (0.23 mol) Brommesitylen und 40 ml (0.23 mol) Perbenzoësäure-*tert*-butylester umgesetzt. Nach Aufarbeitung gelang die Isolierung des Produkts durch Destillation und anschließende GC-Trennung (Polyethylenglycol-Säule, 388 K). Ausb. (nach GC berechnet) 17.0 g (39 %). Als Nebenprodukte fielen *tert*-Butylalkohol und Mesitol an.

¹H-NMR: δ = 1.3(s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.2(s; 9H, CH_3 am Aromaten), 6.7(s; 2H, Aromaten-H). — IR: 2980—2860 (C—H), 1175—1150 (C—O), 885 cm^{-1} (γ CH). — MS: m/e = 192 (6 %, M^+), 136 (100 %, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.3) Ber. C 81.25 H 10.41 O 8.33 Gef. C 81.08 H 10.33 O 8.16

Literatur

- 1) Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, Teil XIII; Teil XII: *P. Hemmersbach, M. Klessinger und P. Bruckmann, J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6344 (1978).
- 2) *T. Koopmans, Physica* **1**, 104 (1934).
- 3) *A. D. Baker, D. P. May und D. W. Turner, J. Chem. Soc. B* **1968**, 22.
- 4) *H. Bock und G. Wagner, Tetrahedron Lett.* **1971**, 3713; *H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972).
- 5) *J. P. Maier und D. W. Turner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **69**, 521 (1973).
- 6) *T. Kobayashi und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2563 (1974).
- 7) *P. S. Dewar, E. Ernstbrunner, J. R. Gilmore, M. Godfrey und J. M. Mellor, Tetrahedron* **30**, 2455 (1974).
- 8) *M. Klessinger, P. Asmus und U. Kraatz, Tetrahedron* **31**, 517 (1975); *H. Friege, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.*
- 9) *F. Bernardi, G. Distefano, A. Mangini, S. Pignataro und G. Spunta, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 457 (1975).
- 10) *J. M. Behan, F. M. Dean und R. A. W. Johnstone, Tetrahedron* **32**, 167 (1976).
- 11) *P. Hey, Brit. J. Pharmacol.* **7**, 117 (1952); *P. Hey und G. L. Willey, ebenda* **9**, 471 (1954); *E. R. Clark und S. G. Williams, J. Chem. Soc. B* **1967**, 859.
- 12) *J. R. Gilmore und J. M. Mellor, J. Chem. Soc. D* **1970**, 507.
- 13) *H. Friege und M. Klessinger, J. Chem. Res. (S)* **1977**, 208.
- 14) *G. Schlichthaber, Staatsexamensarbeit für das Lehramt an Gymnasien, Univ. Münster 1975.*
- 15) *M. Klessinger, Angew. Chem.* **84**, 544 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 525 (1972).
- 16) *B. J. Cocksey, J. H. D. Eland und C. J. Danby, J. Chem. Soc. B* **1971**, 790.
- 17) *F. Bernardi, N. D. Epotis, R. L. Yates und H. B. Schlegel, J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2385 (1976); *F. Bernardi, Mailand, private Mitteilung.*
- 18) *I. G. John und L. Radom, J. Mol. Struct.* **36**, 133 (1977).
- 19) *W. J. Hehre, L. Radom und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1496 (1972).
- 20) *N. L. Allinger, J. J. Maul und M. J. Hickey, J. Org. Chem.* **36**, 2747 (1971).
- 21) *A. R. Katritzky, R. F. Pinzelli und R. D. Topsom, Tetrahedron* **28**, 3441 (1972).
- 22) *T. B. Grindley, A. R. Katritzky und R. D. Topsom, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 289.
- 23) *N. L. Owen und R. E. Hester, Spectrochim. Acta, Part A* **25**, 343 (1969).
- 24) *H. M. Seip und R. Seip, Acta Chem. Scand.* **27**, 4024 (1973).
- 25) *M. J. Aroney, R. J. W. LeFèvre, R. K. Pierens und M. G. N. The, J. Chem. Soc. B* **1969**, 666.
- 26) *A. D. Walsh, J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.

- ²⁷⁾ Durch CNDO-Rechnungen läßt sich dieser Schluß allerdings nicht bestätigen, wofür wahrscheinlich die für diese Methode typische starke σ - π -Mischung verantwortlich ist.
- ²⁸⁾ R. Huisgen und G. Steiner, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3763.
- ²⁹⁾ R. Sustmann und H. Trill, *Angew. Chem.* **84**, 887 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 838 (1972); R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- ³⁰⁾ W. H. Watanabe und L. E. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2828 (1957).
- ³¹⁾ T. Okuyama, T. Fueno, J. Furukawa und K. Uyeo, *J. Polymer Sci. A-1*, **6**, 1001 (1968).
- ³²⁾ T. Okuyama, T. Fueno und J. Furukawa, *Tetrahedron* **25**, 5409 (1969).
- ³³⁾ E. Taskinen und P. Liukas, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **28**, 114 (1974).
- ³⁴⁾ H. Friege und M. Klessinger, in Vorbereitung.
- ³⁵⁾ G. Baddeley, N. H. P. Smith und M. A. Vickars, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2455.
- ³⁶⁾ A. Kraatz, U. Kraatz, F. Korte und R. Robinson, *Tetrahedron* **30**, 3507 (1974).
- ³⁷⁾ S. Lawesson und N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4230 (1959).
- ³⁸⁾ Autorenkollektiv, *Organikum*, 10. Aufl., S. 223, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

[345/78]