

Pars-Orbital-Methode (PO-MO), 2. Mitt.*:

Anwendung der Charakterordnungen auf
Diels—Alder-Reaktionen

Von

H. Sofer, O. E. Polansky und G. Derflinger

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien, A-1090,
dem Institut für Statistik der Universität Wien, A-1010,
dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Wien, A-1060,
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Mülheim/Ruhr

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1968)

Die p-Lokalisierungsenergie L_p nach Brown wird als Maß der *Diels—Alder*-Reaktivität in Beziehung gesetzt zu den Äthylen-, Butadien- und Benzol-Charakterordnungen ρ . Bei Angriff an peripheren *cisoiden* C_4 -Einheiten des Moleküls fällt L_p erwartungsgemäß mit $\rho_{dienoid}$ und steigt mit den anderen Charakterordnungen. Werden innerhalb eines einzigen Benzolrings nur sekundäre C-Atome angegriffen, so steigt L_p mit allen Charakterordnungen, werden hingegen auch tertiäre C-Atome mit-erfaßt, fällt L_p mit allen Charakterordnungen. Dieser Hinweis auf wahrscheinliche Reaktionsmechanismen zeigt neuerlich die Signifikanz dieser Reaktionsindices.

Brown's p-localization energy as a measure for the *Diels—Alder*-reactivity is correlated to ethylene-, butadiene- and benzene-character orders. If the molecule is attacked at peripheric *cisoidic* C_4 -units, L_p decreases with $\rho_{dienoid}$ and increases with the other ρ 's, as expected. If in the reaction only secondary C-atoms of a single benzene ring are involved, L_p increases with all character orders, but if tertiary C-atoms are also involved, L_p decreases with the character orders. This hint of probable reaction mechanism shows once again the significance of these new indices of reactivity.

* Als 1. Mitt. zählen wir die in ⁵ zitierte Arbeit.

Die von *Clar* und Mitarbeitern¹⁻⁴ formulierte Annahme der Existenz sogenannter lokalisierter benzoider Gebiete in kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (*KW*) haben zwei von uns (*O. E. P.* und *G. D.*) an einer großen Zahl aromatischer *KW* überprüft⁵. In dieser Arbeit wurden ferner Charakterordnungen ρ als Reaktionsindices eingeführt.

Die Charakterordnung mißt den Beitrag der bindenden Orbitale eines frei gewählten Bruchstücks zu den bindenden Orbitalen des gesamten Moleküls. Sie spiegelt somit das dem Organiker geläufige „Analogieprinzip“ wider. In unserer genannten Arbeit⁵ wurden hauptsächlich ben-

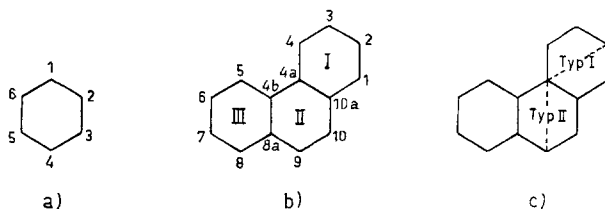


Abb. 1

zoide und dienoide Charakterordnungen peripherer *cisoider* C_4 -Einheiten berechnet und letztere mit der benzogenen Maleinsäureanhydrid-Addition korreliert. Hierbei wurden nur solche C_4 -Einheiten in den Kreis der Betrachtung gezogen, bei welchen die 4 C-Atome mindestens zwei verschiedenen Benzolringen angehören.

Kürzlich haben *Tyutyulkov* und *Markov*⁶ für eine Reihe von π -Komplexen, welche aus Maleinsäureanhydrid und verschiedenen aromatischen *KW* gebildet werden, die Delokalisierungsenergien und die p-Lokalisierungsenergien L_p nach *Brown* linear korrelieren können. Es war daher für uns von Interesse zu überprüfen, wie weit die p-Lokalisierungsenergien L_p mit den oben erwähnten Charakterordnungen ρ in einem direkten Zusammenhang stehen. Für die Diskussion dieser Frage sind jedoch auch die dienoiden Charakterordnungen solcher C_4 -Einheiten von Bedeutung, deren vier C-Atome gegebenenfalls einem einzigen Benzolring angehören können. Zur Unterscheidung dieser beiden verschiedenen Anordnungen bezeichnen wir die letztgenannte dienoide Charakterordnung mit $\rho_{dienoid}^{endo}$ (z. B. die *dienoide* Charakterordnung des aus den Atomen 1 bis 4 gebildeten Bruchstücks in Abb. 1 b), die oben genannte im Gegensatz hierzu mit $\rho_{dienoid}^{exo}$ (z. B. das aus den Atomen 4, 4a, 4b und 5 gebildete Bruchstück in Abb. 1 b).

¹ *E. Clar* und *M. Zander*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 1861.

² *E. Clar*, Tetrahedron **5**, 98 (1959); **6**, 355 (1959); **9**, 202 (1960).

³ *E. Clar*, *C. T. Ironside* und *M. Zander*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 142.

⁴ *E. Clar* und *A. McCallum*, Tetrahedron **10**, 171 (1960).

Der Kürze halber verwenden wir im weiteren Text ρ_d^d für die *endo*- und ρ_d^x für die *exo-dienoide* Charakterordnung. Die benzoide Charakterordnung kürzen wir mit ρ_b , die olefinische (äthylenoide) Charakterordnung, welche für alternierende KW mit der bekannten Bindungsordnung identisch ist⁵, mit p , die Mittelwerte aus benzoiden bzw. dienoiden oder äthylenoiden Charakterordnungen mit $\bar{\rho}_b$ bzw. $\bar{\rho}_d$ und \bar{p} ab.

Wir haben das Datenmaterial der oben zitierten Arbeit⁵ (Angriff von Maleinsäureanhydrid an *exo-cisoiden* C₄-Einheiten) und das von *Tyutyulkov* und *Markov*⁶ (Angriff von *MSA* an *endo-cisoiden* C₄-Einheiten) und die von *Sofer*⁷ berechneten Charakterogramme verwendet und — soweit nötig — erweitert.

Angriff an *exo-cisoiden* C₄-Einheiten

Zur Diskussion des Angriffs an *exo-cisoiden* C₄-Einheiten (z. B. Abb. 1 b, Stellung 4 und 5) wurden die Charakterordnungen folgender Bruchstücke berechnet, welche mit der betrachteten C₄-Einheit C-Atome gemeinsam haben:

1. Äthylen, gebildet aus den beiden mittleren C-Atomen der C₄-Einheit (Position 4a und 4b in Abb. 1 b); Charakterordnung p .
2. Butadien, entsprechend der C₄-Einheit (Position 4, 4a, 4b und 5 in Abb. 1 b); Charakterordnung ρ_d^x .
3. Benzol, welches nur durch die beiden mittleren C-Atome der C₄-Einheit mit dieser verbunden ist (Position 9, 10, 10a, 4a, 4b und 8a in Abb. 1 b); Charakterordnung ρ_b .
4. Benzole, welche jeweils nur durch zwei benachbarte C-Atome der C₄-Einheit mit dieser verbunden sind (Ring I, II und III in Abb. 1 b); $\bar{\rho}_b$ stellt das arithmetische Mittel der so erhaltenen Charakterordnungen gemäß

$$\bar{\rho}_b = \frac{1}{3} (\rho_b^I + \rho_b^{II} + \rho_b^{III})$$

dar.

Diese Charakterordnungen bzw. ihre Mittelwerte wurden mit L_p , sowie miteinander verglichen. In Tab. 1 sind sie für eine Reihe kondensierter Aromaten angegeben.

⁵ O. E. Polansky und G. Derflinger, Internat. J. Quantum Chem. **1**, 379 (1967).

⁶ N. Tyutyulkov und P. Markov, Mh. Chem. **99**, 861 (1968).

⁷ H. Sofer, Mh. Chem. **99**, 1876 (1968).

Tabelle 1. Angriff an *exo-cisoiden* C₄-Einheiten

Die ρ_d^x - und ρ_b -Werte, ausgenommen die mit ^c bezeichneten, sind der Arbeit³ entnommen.

Nr*	L_p	p	ρ_d^x	ρ_b	$\bar{\rho}_b$
2	4,33 ^b	0,370	0,669		
4	4,13	0,368	0,678		
5	4,25	0,368	0,663		
8	4,37 ^b	0,461	0,661	0,813	0,890
12	4,07	0,447	0,692	0,793	0,858
20	4,44 ^b	0,476	0,633	0,832	0,862
30	4,34	0,428	0,666	0,714	0,865
33	4,16	0,453	0,680 ^c	0,800 ^c	0,864
36	4,12	0,451	0,683	0,800	0,864
40	3,80	0,435	0,726	0,772	0,825
44	4,07	0,420	0,697	0,694	0,832
45	4,33	0,420	0,669	0,694	0,859
53	4,16	0,460	0,662 ^c	0,812 ^c	0,832
54	4,45	0,481	0,626 ^c	0,836 ^c	0,857
82	4,21	0,427	0,679	0,720	0,851
83	4,26	0,428	0,673	0,719	0,855
84	4,19	0,420	0,683	0,704	0,845
85	3,99	0,420	0,706	0,704	0,816
86	4,44	0,482	0,635	0,804	0,853
87	3,98	0,416	0,709	0,691	0,811
88	4,38	0,473	0,645	0,799	0,858
89	4,34	0,444	0,664	0,749	0,872
90	4,19	0,426	0,679	0,705	0,843
91	4,33	0,425	0,667	0,705	0,862
92	4,05	0,421	0,698	0,692	0,828
93	4,33	0,419	0,669	0,692	0,859
94	3,91	0,414	0,715	0,699	0,823
95	4,01	0,427	0,698	0,731	0,838
96	3,98	0,412	0,706	0,690	0,826
97	4,27	0,456	0,663	0,789	0,871
98	3,71	0,413	0,741	0,690	0,788
99	4,06	0,410	0,697	0,683	0,830
100	4,27	0,456	0,663	0,789	0,874
101	3,52	0,413	0,768	0,683	0,754
102	4,27	0,456	0,663	0,789	0,871
103	3,79	0,411	0,731	0,682	0,798
104	4,09	0,422	0,683	0,698	0,812
105	3,70	0,415	0,740	0,698	0,793
106	4,27	0,431	0,655	0,698	0,802
107	3,48	0,416	0,767	0,698	0,764
108	3,88	0,423	0,707 ^c	0,697 ^c	0,803
109	3,77	0,425	0,719	0,733	0,824
110	3,86	0,421	0,717	0,714	0,807
111	4,42	0,480	0,638	0,802	0,854

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.*	L_p	p	ρ_d^x	ρ_b	$\bar{\rho}_b$
112	4,26	0,434	0,669	0,730	0,858
113	4,39	0,440	0,649	0,730	0,841
114	4,14	0,428	0,682	0,727	0,846
115	4,26	0,430	0,672	0,724	0,856
116	4,32	0,434	0,661	0,724	0,845
117	3,84	0,421	0,717 ^c	0,718 ^c	0,810
118	4,26	0,435	0,669 ^c	0,731 ^c	0,857
119	4,41	0,443	0,644 ^c	0,731 ^c	0,837
120	4,11	0,422	0,687	0,713	0,840
121	4,26	0,439	0,669	0,742	0,860
122	3,87	0,422	0,712	0,717	0,826
123	3,73	0,420	0,734	0,700	0,794
124	4,11	0,430	0,680	0,700	0,810
125	3,76	0,423	0,716	0,731	0,824
126	3,84	0,424	0,710	0,730	0,829
127	4,50	0,516	0,617	0,762	0,804
128	3,58	0,425	0,744	0,755	0,798
129	3,65	0,426	0,739	0,745	0,814
130	3,75	0,424	0,731	0,735	0,817
131	4,23	0,451	0,667	0,767	0,862
132	4,31	0,435	0,661	0,724	0,844
133	4,25	0,430	0,673	0,724	0,856
134	4,21	0,435	0,669	0,732	0,847
135	4,33	0,440	0,659	0,730	0,845

* Strukturformeln siehe Anhang.

a Bei ⁵ angegeben.

b Bei ⁶ angegeben.

c Bei ⁷ angegeben.

Um über den Zusammenhang zwischen diesen Größen einen Überblick zu bekommen, wurden die Korrelationskoeffizienten κ berechnet⁸ nach

$$\kappa_{xy} = \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] [n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

Hierin stellen x und y je einen der oben genannten Reaktionsindices dar.

In Tab. 2 sind die so berechneten Korrelationskoeffizienten angegeben. Da sie ein Maß dafür sind, wie weit die korrelierten Größen in einem linearen Zusammenhang stehen, kann der Tab. 2 sofort entnommen werden, daß von allen in Betracht gezogenen Reaktionsindizes die *exo-dienoide* Charakterordnung ρ_d^x mit der p-Lokalisierungsenergie am

⁸ P. G. Hoel, *Introduct. to Mathemat. Statistics*, Wiley, New York und London, 3. Aufl. 1964, S. 165.

besten korreliert. Wir stellen daher nur diese Korrelation graphisch dar (Abb. 2).

Tabelle 2. Korrelationskoeffizienten $\kappa \cdot 100$ (Systeme von Tab. 1)

	L_p	p	ρ_d^x	ρ_b
p	64			
ρ_d^x	-98	-73		
ρ_b	42	84	-52	
$\bar{\rho}_b$	78	46	-73	55

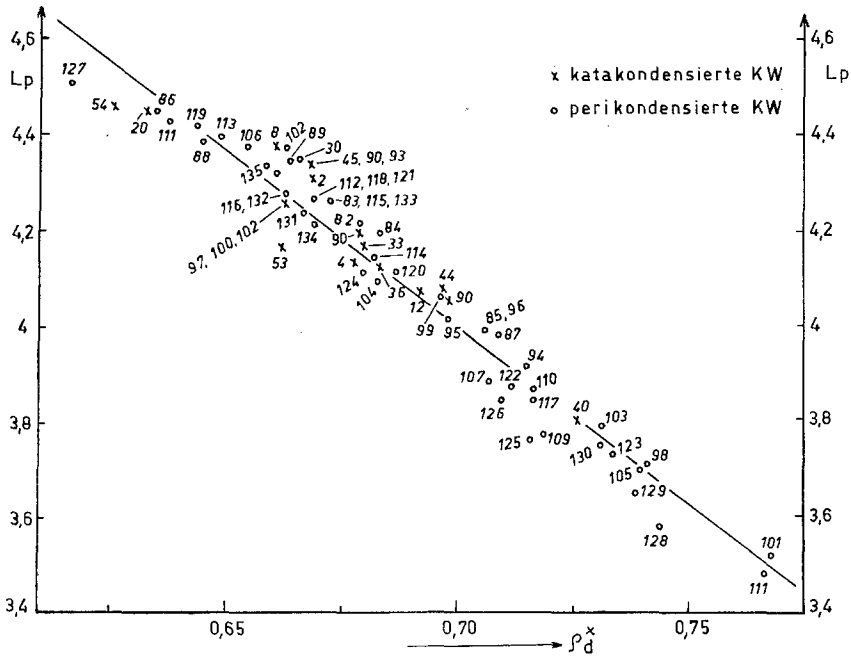


Abb. 2. Angriff an *exo-cisoiden* C₄-Einheiten

Wie man aus Tab. 1 und 2 und aus Abb. 2 ersieht, steigt L_p mit abnehmendem ρ_d^x bzw. mit zunehmendem ρ_b oder $\bar{\rho}_b$. Dieses Verhalten ist gut zu verstehen: Je größer ρ_d^x für ein bestimmtes *exo-cisoides* C₄-Bruchstück ist, um so stärker ist in diesem der Butandiencharakter ausgeprägt und um so geringer muß die für die Lokalisierung je eines Elektrons an den Enden der C₄-Einheit benötigte Energie L_p sein. Umgekehrt, je größer der Benzolcharakter ρ_b des die beiden mittleren Atome der C₄-

Einheit beinhaltenden Ringes ist, um so geringer muß der Butadiencharakter und um so größer L_p sein. Gleiches gilt für den mittleren Benzolcharakter ρ_b aller angrenzenden Ringe.

Angriff an *endo-cisoiden* C_4 -Einheiten katakondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Wie schon *Tyutyulkov*⁶ zeigte, ist es zweckmäßig, hier zwischen dem Angriff an ausschließlich sekundären C-Atomen (z. B. Anthracen, 9,10-Position) und der Reaktion unter Einbeziehung tertiärer C-Atome zu unterscheiden. Für den letzteren Fall bestehen wieder zwei Möglichkeiten, je nachdem, ob die angegriffenen p-Positionen einem Benzolring angehören, der mit Ring I, Stellungen 2 und 4a (Typ I), oder mit Ring II, Stellungen 9 und 4a (Typ II), im Phenanthren (Abb. 1b und c) korrespondiert.

Tabelle 3. Angriff an *endo-cisoiden* C_4 -Einheiten, ausschließlich sekundäre C-Atome

Nr.	L_p	\bar{p}	$\bar{\rho}_d^d$	ρ_b	$\bar{\rho}_b^n$	$\bar{\rho}_b^n$
1	4,00 ^b	0,667	0,820	1,000		
3	3,96 ^b	0,640	0,804	0,975 ^a		
6	3,63 ^b	0,536	0,772	0,893 ^a	0,840	
7	3,31 ^b	0,485	0,741	0,840 ^a		0,893
9	3,77 ^b	0,582	0,782	0,928 ^a	0,813	
13	3,42 ^b	0,498	0,743	0,850 ^a		0,846
14	3,65	0,544	0,773	0,899 ^a	0,850	
15	3,79	0,587	0,782	0,930 ^a	0,793	
21	3,74 ^b	0,576	0,782	0,923 ^a	0,832	
26	3,74 ^b	0,574	0,781	0,922 ^c	0,833	
34	3,78	0,585	0,782	0,929 ^c	0,800	
35	3,51 ^b	0,513	0,746	0,863 ^c		0,800
37	3,78	0,585	0,782	0,929 ^a	0,800	
38	3,51	0,513	0,746	0,863 ^a		0,800
41	3,66 ^b	0,547	0,774	0,901 ^a	0,851	
42	3,45 ^b	0,500	0,741	0,851 ^a		0,836
46	3,70 ^b	0,550	0,774	0,903 ^a	0,859	
47	3,49 ^b	0,508	0,746	0,859 ^a		0,798
55	3,38 ^b	0,494	0,743	0,848 ^c		0,854
56	3,64 ^b	0,542	0,772	0,897 ^c	0,848	
57	3,74 ^b	0,574	0,782	0,922 ^c	0,836	
66	3,23 ^b	0,462	0,734	0,821 ^c		0,848
67	3,61 ^b	0,526	0,769	0,886 ^c	0,821	
68	3,18 ^b	0,451	0,729	0,811 ^e		0,821

^a bei ⁵ angegeben

^b bei ⁶ angegeben

^c bei ⁷ angegeben

Für den Angriff an *endo-cisoiden* C₄-Einheiten (z. B. in den Positionen 1 und 4 der Abb. 1a) wurden die Charakterordnungen ρ der folgenden Bruchstücke berechnet und mit L_p sowie untereinander verglichen:

Bruchstücke	Positionen in Abb. 1a	Abkürzung
Äthylene (Mittelwert)	(2, 3) und (5, 6)	$\bar{p} = \frac{1}{2} (p_{23} + p_{56})$
Butadiene (Mittelwert)	(1, 2, 3, 4) und (4, 5, 6, 1)	$\bar{\rho}_d^d = \frac{1}{2} (\rho_{1,2,3,4}^d + \rho_{4,5,6,1}^d)$
Benzol	1 bis 6	ρ_b

Tab. 3 und 4 enthalten die so berechneten Reaktionsindices.

Tabelle 4. Angriff an *endo-cisoiden* C₄-Einheiten unter Einbeziehung tertiärer C-Atome

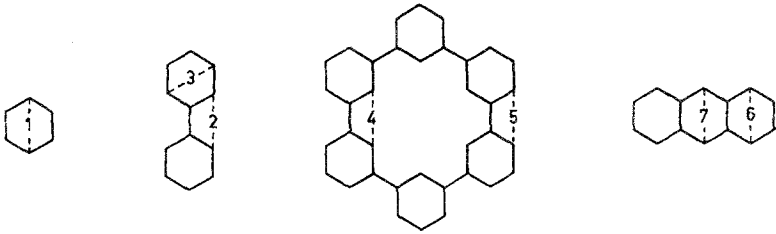
a) Typ I					b) Typ II				
Nr.	L_p	\bar{p}	$\bar{\rho}_d^d$	ρ_b	Nr.	L_p	\bar{p}	$\bar{\rho}_d^d$	ρ_b
11	4,52	0,638	0,753	0,928 ^a	10	4,46	0,524	0,682	0,813 ^a
18	5,18	0,606	0,678	0,850 ^a	16	4,57	0,520	0,661	0,793 ^a
19	4,48 ^b	0,638	0,756	0,930 ^a	17	4,43	0,497	0,673	0,793 ^a
24	4,55	0,638	0,748	0,923 ^a	22	4,52 ^b	0,547	0,690	0,832 ^a
25	5,20	0,615	0,664	0,832 ^a	23	4,33 ^b	0,536	0,700	0,832 ^a
29	4,57	0,640	0,746	0,922 ^c	27	4,52 ^b	0,547	0,691	0,833 ^c
32	4,45	0,646	0,764	0,940 ^a	28	4,25 ^b	0,528	0,703	0,833 ^c
39	4,49 ^b	0,638	0,754	0,929 ^a	31	5,22	0,495	0,590	0,714 ^a
50	4,43	0,646	0,766	0,942 ^a	43	4,55 ^b	0,492	0,651	0,772 ^a
51	4,43 ^b	0,646	0,766	0,942 ^a	48	5,31	0,492	0,570	0,694 ^a
52	5,13	0,616	0,686	0,859 ^a	49	5,21	0,466	0,580	0,694 ^a
62	4,56	0,638	0,746	0,922 ^c	58	4,29	0,538	0,704	0,836 ^c
63	5,27	0,612	0,646	0,812 ^c	59	4,54	0,552	0,691	0,836 ^c
64	5,16	0,614	0,668	0,836 ^c	60	4,29	0,510	0,691	0,812 ^c
65	5,21	0,604	0,676	0,848 ^c	61	4,63	0,543	0,670	0,812 ^c
74	4,59	0,639	0,742	0,919 ^c	69	4,56	0,565	0,698	0,847 ^c
75	5,14	0,622	0,678	0,847 ^c	70	4,18	0,538	0,717	0,847 ^c
76	4,47	0,646	0,761	0,937 ^c	71	5,09	0,504	0,606	0,733 ^c
77	4,47	0,646	0,762	0,937 ^c	72	5,26	0,518	0,600	0,733 ^c
78	4,49	0,648	0,758	0,935 ^c	73	5,01	0,496	0,609	0,733 ^c
79	4,47	0,643	0,760	0,935 ^c	81	4,51 ^b	0,514	0,690	0,818 ^a

^a bei ⁵ angegeben

^b bei ⁶ angegeben

^c bei ⁷ angegeben

Die Tab. 5 gibt den wie oben angegeben berechneten Korrelationskoeffizienten κ für diese Charakterordnungen und L_p wieder.

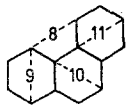


Benzol

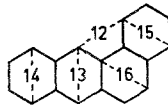
Biphenyl
(Diphenyl)

„Hexa-*m*-phenylen“

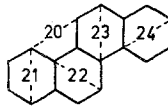
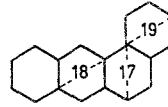
Anthracen



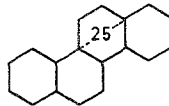
Phenanthren



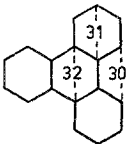
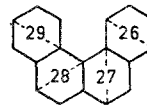
Benz[*a*]anthracen
RRI 5253
„Tetraphen“



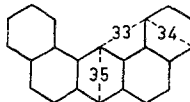
Chrysen



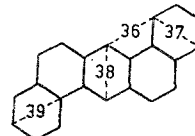
Benz[*c*]phenanthren
RRI 5255
„3, 4-Benzophenanthren“



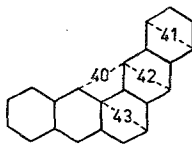
Triphenylen



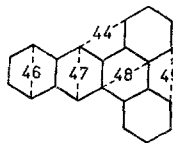
Dibenz[*a, j*]anthracen
RRI 6382
„1, 2—7, 8-Dibenzoanthracen“



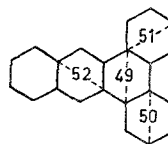
Dibenz[*a, h*]anthracen
RRI 6383
„1, 2—5, 6-Dibenzoanthracen“

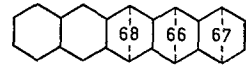
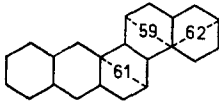
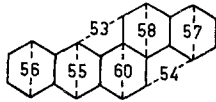


Pentaphen

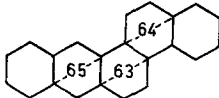


Dibenz[*a, c*]anthracen
RRI 6381
„1, 2—3, 4-Dibenzo-anthracen“

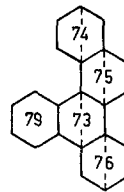
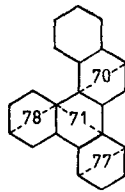
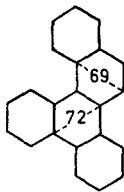




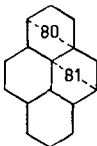
Pentacene



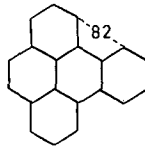
Benzo[*b*]chrysen
RRI 6379
„3, 4-Benzotetraphen“



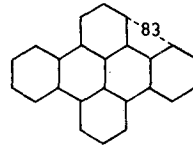
Benzo[*g*]chrysen
RRI 6385
„3, 4—9, 10-Dibenzo-phenanthren“



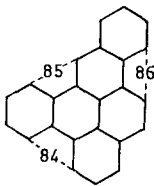
Pyrene



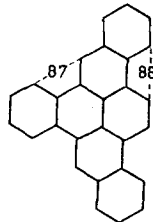
Benzo[*e*]pyrene
RRI 6400
„1, 2-Benzopyren“



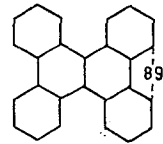
Dibenzo[*fg*, *op*]naphthacene
RRI 7022
„1, 2—6, 7-Dibenzopyren“



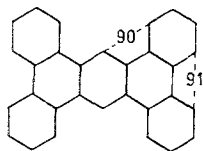
Naphtho[1, 2, 3, 4-*def*]-
chrysen, RRI 7026
„1, 2—4, 5-Dibenzo-pyren“



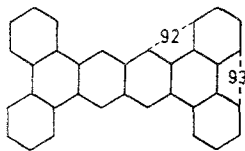
Dibenzo[*h*, *rsf*]-
pentaphen, RRI 7381
„1, 2—4, 5—8, 9-Tri-
benzopyren“



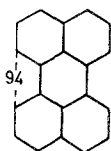
Dibenzo[*g*, *p*]chrysen
RRI 7010
„1, 2—7, 8-Dibenzo-
chrysen“



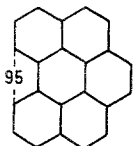
Tetrabenz[*a, c, h, j*]-
anthracen, RRI 7369
„1, 2—3, 4—5, 6—7, 8-Tetrabenzo-
anthracen“



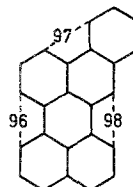
Tetrabenz[*a, c, j, l*]-
naphthacen
„1, 2—3, 4—7, 8—9, 10-Tetrabenzo-
tetracen“



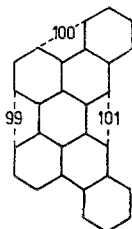
Perylen



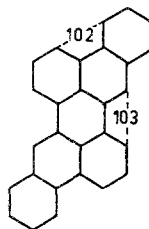
Benzo[*g, h, i*]perylene
RRI 7036
„1, 12-Benzoperylen“



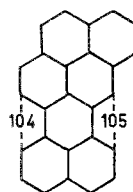
Benzo[*b*]perylene
RRI 7024
„2, 3-Benzoperylen“



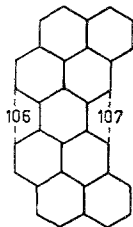
Dibenzo[*b, u*]perylene
RRI 7378
„2, 3—10, 11-Dibenzoperylen“



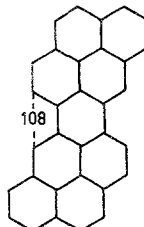
Dibenzof[*g, qr*]perylene
RRI 7375
„2, 3—8, 9-Dibenzoperylen“



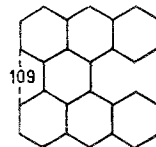
Naphtho[2, 1, 8-*cde*]-
perylene



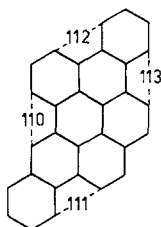
Dinaphtho[2, 1, 8, 7-*defg*]:
2', 1', 8', 7'-*ijkl*]-
pentaphen, RRI 7618
„1, 14—10, 11-Dibenzoperypyren“



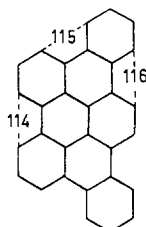
Dinaphtho[2, 1, 8, 7-*gefgh*]:
2', 1', 8', 7'-*opqr*]-
pentacen, RRI 7621
„1, 14—7, 8-Dibenzoperypyren“



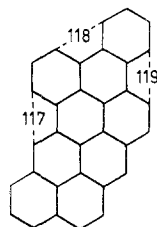
Dibenzo[*a, o*]perylene
RRI 7386
„1, 2—11, 12-Dibenzo-
perylene“



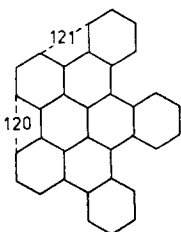
Benzo[*qr*]-naphtho[2, 1, 8, 7-*fghi*]-
pentacen, RRI 7525
„1, 12—2, 3—8, 9-Tribenzo-
perylene“



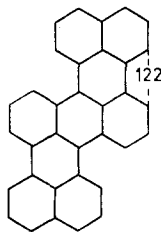
Tribenzo[*fg, ij, rst*]-
pentaphen, RRI 7524
„1, 12—2, 3—10, 11-Tribenzo-
perylene“



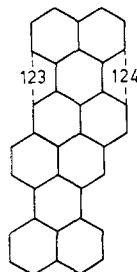
Anthra[2, 1, 9, 8, 7-*defgh*]-
benzo[*qr*]pentacen
„1, 12—2, 3—9, 10-Tri-
benzo-anthanthren“



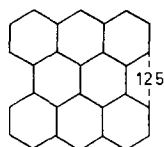
Dibenzo[*fg, ij*]naphtho-
[1, 2, 3, 4-*rst*]pentaphen
„1, 12-*o*-Phenylen-2, 8—10,
11-dibenzo-perylene“



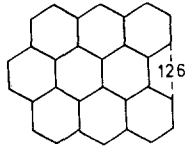
Tetrabenzo[*de, hi, op, st*]-
pentacen, RRI 7615
„1, 9—5, 10-Di-(peri-
naphthylen)-anthracen“



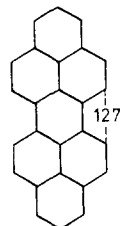
Dibenzo[*de, mn*]-
naphtho[2, 1, 8, 7, 6-
tuvwx]hexaphen
„2, 3—7, 8-Di-(peri-
naphthylen)-pyren“



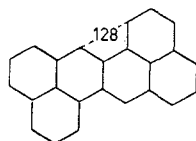
Phenanthro[1, 10, 9, 8-
opqra]perylene, RRI 7529
„Bisanthen“



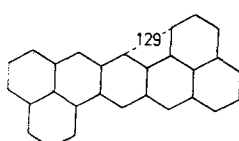
Dibenzo[*bc, ef*]-
coronen, RRI 7623
„1, 14-Benzo-bisanthen“



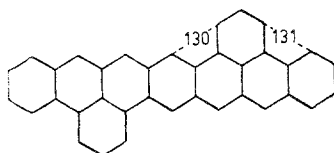
Dibenzo[*cd, lm*]-
perylene, RRI 7391
„Peropyren“



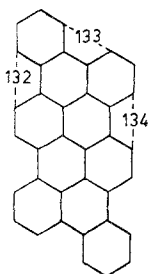
Dibenzo[*de, mn*]naphthacen
RRI 7025
„Zethren“



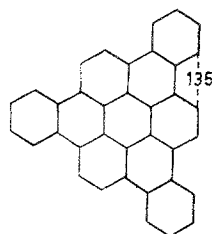
Dibenzo[*de, op*]pentacen
RRI 7376
„Heptazethren“



Dibenzo[*fg, ww*]heptacen
 „4, 5—12, 13-Dibenzo-heptazethren“



Dibenzo[*fg, rst*]phenanthro[2, 1, 10, 9-*ijkl*]pentaphen
 „1, 2—2, 3—6, 7—8, 9-Tetrabenzo-anthanthren“



Tribenzo[*a, g, m*]coronen
 „1, 2—5, 6—9, 10-Tribenzo-coronen“

Tabelle 5. $\times \cdot 100$

Angriff an ausschließlich sekundären C-Atomen			Typ I			Typ II		
L_p	\bar{p}	\bar{p}_d^d	L_p	\bar{p}	\bar{p}_d^d	L_p	\bar{p}	\bar{p}_d^d
\bar{p}	98		—	97		—	58	
\bar{p}_d^d	97	98	—	99	95	—	96	75
p_b	99	100	98	—	99	95	100	—
Systeme gemäß Tab. 3			Systeme gemäß Tab. 4 a			Systeme gemäß Tab. 4 b		

Aus Tab. 5 ersieht man, daß L_p für alle 3 Gruppen am besten mit \bar{p}_d^d korreliert, daher wird (in Analogie zu Abb. 2) nur diese Beziehung graphisch dargestellt (Abb. 3). Man kann die Punkte drei Geraden zuordnen. Die eine repräsentiert alle diejenigen Systeme, bei denen der Angriff ausschließlich an sekundären C-Atomen erfolgt und bei denen mit zu-

nehmender butadienoider Charakterordnung die p-Lokalisierungsenergie ansteigt*.

Die anderen beiden zueinander parallelen Geraden umfassen Systeme, wo beim *MSA*-Angriff tertiäre C-Atome miteinbezogen sind. Je nachdem,

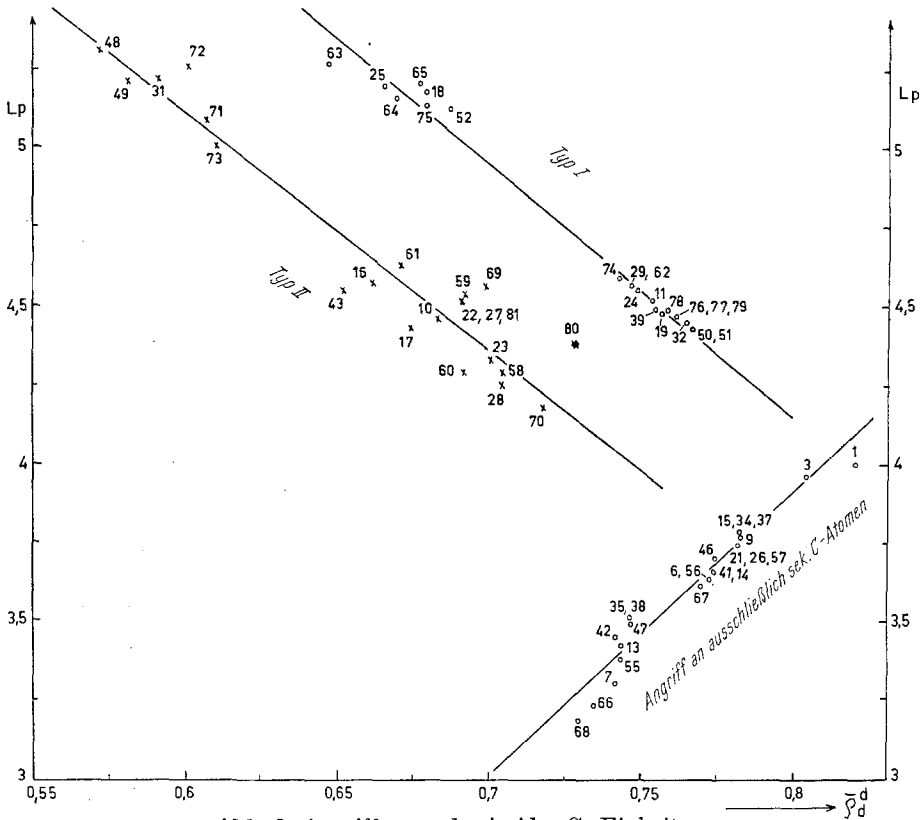


Abb. 3. Angriff an *endo-cisoiden* C_4 -Einheiten

ob dieser Angriff nach Typ I oder Typ II (vgl. Abb. 1 c) erfolgt, teilen sich die Systeme auf diese beiden Geraden auf**. Deren Anstiege sind negativ: Mit zunehmendem $\bar{\rho}_d^d$ wird L_p geringer, so daß die Reaktionen leichter stattfinden können.

* Auf die Beziehung zwischen freier Valenz und L_p sei verwiesen⁹: Je höher die Summe der freien Valenzen in den p-Positionen eines Benzolringes ist, um so niedriger ist L_p . Das auch von *Brown* untersuchte Phenanthren⁹ (Reaktion an der *exo-cisoiden* C_4 -Einheit wie bei 8) erfüllt diese Beziehung natürlich nicht.

** Wenn ein Angriff sowohl I als auch II zugeordnet werden kann, z. B. 28, 70 und 73, so zeigt sich, daß die Zuordnung zu II den Gesetzmäßigkeiten entspricht.

⁹ R. D. Brown, J. Chem. Soc. [London] 1951, 3129.

Diesen Unterschied der beiden Reaktionstypen kann man dahingehend interpretieren, daß es bei Reaktionen, die ausschließlich an sekundären C-Atomen erfolgen, nicht so sehr auf den butadienoiden als vielmehr auf den p-biradikalischen Charakter der betreffenden Ringpositionen ankommt*, diese Reaktionen also mehr dem Typ des *MSA*-Angriffs an den *meso*-Positionen des Anthracens entsprechen. Um dies zu überprüfen, betrachteten wir bei den Systemen von Tab. 3 außerdem

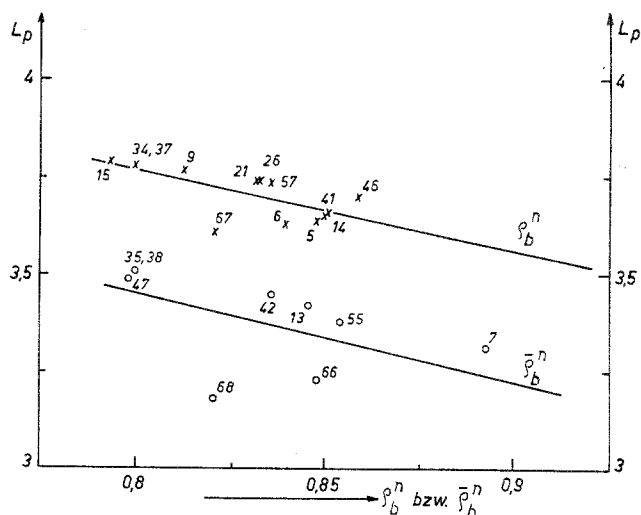


Abb. 4. Angriff an *endo-cisoiden* C₄-Einheiten, ausschließlich sekundäre C-Atome

die Benzol-Charakterordnungen des benachbarten Ringes (ρ_b^n), falls der Benzolring, in welchem die benzogene *Diels—Alder*-Reaktion stattfindet, am Ende steht, bzw. das arithmetische Mittel der beiden benachbarten Ringe ($\bar{\rho}_b^n$) und zeichneten die entsprechenden Korrelationen (Abb. 4). Wie zu erwarten, fällt L_p mit ρ_b^n bzw. $\bar{\rho}_b^n$, die Korrelationskoeffizienten betragen $\chi \cdot 100 = -51$ bzw. -69 . Der Angriff unter Einschluß tertiärer C-Atome basiert offenbar auf dem butadienoiden Charakter, wie Abb. 3 zeigt. Der gefundene Zusammenhang kann als Hinweis auf den vermutlichen Mechanismus dieser Additionsreaktionen gewertet werden.

Bei Betrachtung der beiden parallelen Geraden in Abb. 3 beobachtet man fernerhin, daß auf die unteren Bereiche dieser parallelen

* Der gegenläufige Zusammenhang zwischen ρ_{benzoid} und biradikalischem Charakter wurde festgestellt⁵.

Geraden die Angriffe an einem sekundären und einem tertiären C-Atom, auf die oberen Bereiche die Angriffe an zwei tertiären C-Atome entfallen. Es ist klar, daß zur Isolierung der Elektronen im letztgenannten Fall mehr Energie aufgewendet werden muß und L_p größer ist, so daß die Reaktion erschwert wird.

Beim Pyren tritt neben dem Typ II (81) ein weiterer Typ des Angriffs an *endo-cisoiden* C_4 -Einheiten unter Einbeziehung tertiärer C-Atome auf, wenn es gemäß (80) reagiert. Die für diese Reaktionsweise errechneten Daten ($L_p = 4,38^e$, $\bar{p} = 0,596$, $\bar{\rho}_a^d = 0,728$, $\rho_b = 0,882^5$) fügen sich in keine der beiden Typen ein.

Dem Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik der Techn. Hochschule Wien, Herrn Prof. Dr. *H. J. Stetter*, danken wir für die an der elektronischen Rechenanlage IBM 7040 der Techn. Hochschule Wien zur Verfügung gestellten Rechenzeiten.