

Anwendung der Charakterordnungen auf Diels-Alder-Reaktionen bei substituierten Anthracenen*

Parsorbitalmethode, 4. Mitt.**

Von

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

Aus den Instituten für Theoretische Chemie der Universität Wien,
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Statistik und Datenverarbeitung der Hochschule Linz
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, BRD

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. November 1969)

Eine lineare Abnahme der mittleren *endo-cisoiden* Charakterordnungen ρ_a mit der Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Maleinsäureanhydrid an die 9,10-Position substituiertes Anthracene wurde gefunden.

Application of Character Orders to the Diels—Alder Reactions in Substituted Anthracenes

A linear decrease of the mean *endo-cisoidic* dienoid character orders ρ_a with the rate constants of the addition of maleic anhydride to the 9,10-position in substituted anthracenes was found.

Nachdem Zander¹ einen linearen Zusammenhang zwischen dienoider Charakterordnung peripherer *cisoider* C₄-Einheiten in kondensierten Aromaten mit den Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sogenannten „benzogenen Diels—Alder-Synthese“ gefunden hat, war es von Interesse festzustellen, ob ein ähnlicher Zusammenhang für Diels—Alder-Additionen an nicht-peripheren *endo-cisoiden* C₄-Einheiten in kondensierten Aromaten besteht, eine Frage, mit der sich eine frühere Arbeit dieser Reihe² bereits beschäftigt hat. Zur Diskussion dieser Frage bot sich als experimentelles Material die Messung der Reaktions-

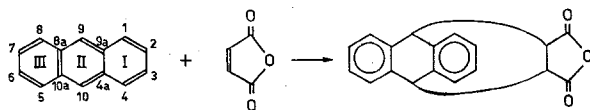
* Herrn Prof. Dr. Otto Hromatka zum 65. Geburtstag gewidmet.

** 3. Mitt.: H. Sofer, G. Derflinger und O. E. Polansky, Mh. Chem. **99**, 1895 (1968).

¹ M. Zander, Ann. Chem. **723**, 27 (1969).

² H. Sofer, O. E. Polansky und G. Derflinger, Mh. Chem. **99**, 1879 (1968).

geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (k) der Maleinsäureanhydrid-Addition an die 9,10-Position verschiedener substituierter Anthracene in Dioxan bei 130° C (Tab. 1) an^{3, 4}:



Im Falle von bloß in 9- oder (und) 10-Stellung substituierten Anthracenen sind infolge der Symmetrie die *endo-cisoiden* dienoiden Charakterordnungen der C_4 -Einheiten mit den Positionen 9, 9a, 4a und 10 (ρ_d^I) und mit den Positionen 9, 8a, 10a und 10 (ρ_d^{III}) gleich groß; im Falle der 2-Derivate sind sie jedoch ungleich, und wir benutzen daher in allen Fällen für die Korrelation die mittlere Charakterordnung² $\bar{\rho}_d = \frac{1}{2}(\rho_d^I + \rho_d^{III})$. In Abb. 1 ist diese Korrelation dargestellt.

Die dienoiden Charakterordnungen wurden in üblicher Weise^{5, 6} aus den HMO-Daten der in Tab. 1 angeführten Verbindungen gewonnen;

Tabelle 1. Addition von Maleinsäureanhydrid an den Positionen 9 und 10 substituierter Anthracene (k nach ^{3, 4})*

		$10^5 \cdot k$ (1/Mol sec)	$5 + \log k$	$10^3 \bar{\rho}_d$	L_p (β)
1	9,10-Dimethylantracene	141 000	5,149	726	3,02
2	9-Methylantracene	11 200	4,049	732	3,17
3	2-Methylantracene	664	2,822	743	3,31
4	Antracene	646	2,810	741	3,31
5	9-Chlorantracene	192	2,283	744	3,55
6	9-Bromantracene	152	2,182	743	3,68
7	9,10-Dichlorantracene	28	1,447	747	3,78
(8)	2-Dimethylamino-anthracene	1 680	3,225	755	3,36
(9)	9-Methoxyanthracene	1 630	3,212	723	3,62
(10)	9,10-Dimethoxyanthracene	191	2,281	714	3,90
(11)	9-Phenylantracene	49	1,690	707	3,74
(12)	9-Nitroanthracene	5,89	0,770	712	3,82
(13)	9-Cyananthracene	4,2	0,623	709	3,70

* Es bedeuten: k Geschwindigkeitskonstante, ρ_d dienoider Charakterordnung, L_p p -Lokalisierungsenergie.

³ J. Sauer, Angew. Chem. **73**, 544 (1961).

⁴ J. Sauer, D. Lang und A. Mielert, Angew. Chem. **74**, 352 (1962).

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

⁶ H. Sofer und O. E. Polansky, Mh. Chem. **101**, im Druck.

den HMO-Rechnungen waren die an anderer Stelle⁶ angegebenen Parameter für die Hetero-atome und -bindungen zugrunde gelegt.

Wie eine frühere Untersuchung* gezeigt hat, entspricht bei *endo-cisoiden* C₄-Einheiten eine hohe (niedrige) dienoide Charakterordnung einer hohen (niedrigen) *p*-Lokalisierungsenergie L_p . Dies zeigte sich auch

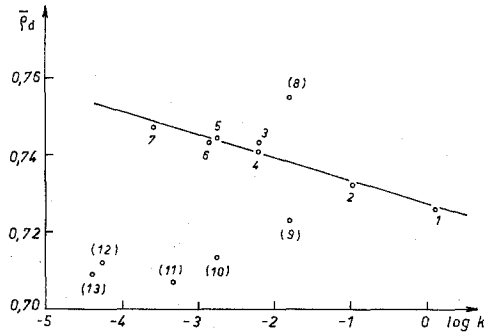


Abb. 1. Substituierte Anthracene

hier: Der Korrelationskoeffizient α für die Beziehung $\bar{\rho}_d$ gegen L_p beträgt $+0,87$ (Verbindungen 1 bis 7). Dementsprechend ergibt sich: Höhere Dien-Charakterordnungen entsprechen kleinen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Während für Anthracen selbst, seine Methyl-, Chlor- und Bromderivate die $\log k$ -Werte mit L_p und mit $\bar{\rho}_d$ ausgezeichnet korrelieren ($k = -0,94$ bzw. $-0,98$), ist die Korrelation der anderen Derivate mangelhaft. Dies kann zum Teil auf sterische Effekte zurückführbar sein, welche durch die HMO-Methode nicht erfaßt werden, zum Teil auf die gewählten Hetero-Parameter⁶; jedenfalls ist auffällig, daß jene Anthracenderivate, welche Substituenten mit ausgeprägten Elektronenakzeptor/-donator-Eigenschaften haben, von der Korrelationsgeraden abweichen.

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.

*. Siehe Tab. 3 und 5 sowie Abb. 3 („Angriff an ausschließlich sekundären C-Atomen“) in 2.