

PARS ORBITAL-METHODE, 11. MITT. [1]  
CHARAKTERORDNUNGEN IM ANGEREGTEN ZUSTAND (II) [2]/PHOTO-DIELS-ALDER-REAKTION  
VON CHRYSEN MIT MALEINSÄUREANHYDRID

H. Karpf und O.E. Polansky \*

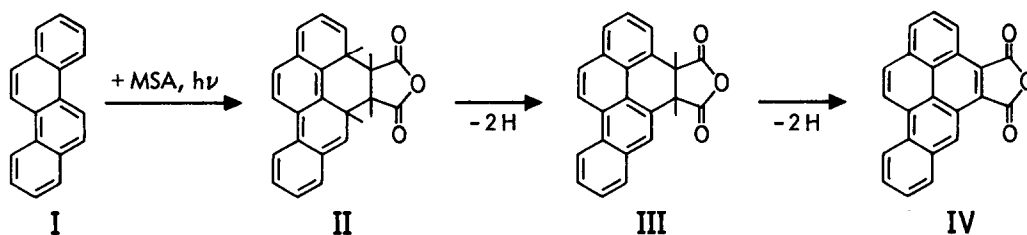
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, West Germany

und

M. Zander

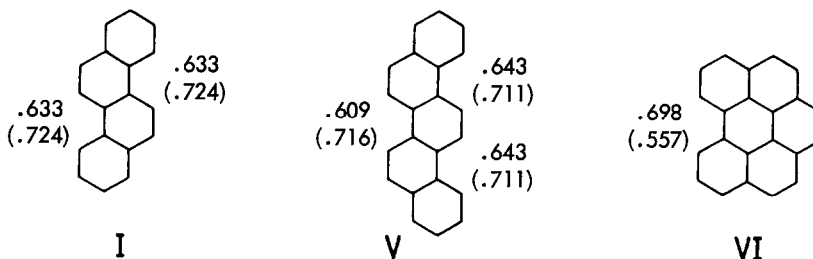
Laboratorium der Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel, West Germany

(Received in Germany 29 March 1978; received in UK for publication 18 April 1978)



In Fortführung unserer Arbeiten über die von uns aufgefundene benzogene Photo-Diels-Alder-Reaktion und deren Interpretation auf Basis des Pars-Orbital-Konzepts [1,3] untersuchten wir jetzt die Umsetzung von sowohl Chrysen I als auch Benzo[ghilperylen VI mit Maleinsäureanhydrid (MSA) unter den auch in [1] angewandten photochemischen Bedingungen (je 1,8 mmol I bzw. VI und MSA, 750 ml  $\text{CHCl}_3$ ; Raumtemp.,  $20^{\text{h}}$ , belichtet mit HPK 125/Solidexfilter mit Abs. Kante bei 37 kK). I reagiert bei Luftzutritt zu dem bisher nicht beschriebenen Dicarbonsäureanhydrid IV (Ausb.: ca. 2% UV-spektroskopisch; rote Nadeln Schmp. über  $350^{\circ}\text{C}$ ), dessen Konstitution sich aus dem Massenspektrum (Molpeak, Fragmentierungsmuster) und der Decarboxylierung zu Benzo[alpyren ergibt. Bei der Reaktion unter Luftausschluß (Schutzgas: Argon) erhält man ein Produkt, dessen Massenspektrum die Molpeaks von III und IV zeigt. Es erscheint plausibel, daß das als Primärprodukt der Umsetzung von I mit MSA zu erwartende Diels-Alder-Addukt II aufgrund seiner Struktur sehr instabil ist und leicht (z.B. Dehydrierung und/oder Disproportionierung) in III übergeht. - Sowohl im analogen Dunkelversuch als auch im Dunkelversuch unter

drastischeren Bedingungen (siedendes Xylol, Molverhältnis I:MSA = 1:65; 20<sup>h</sup>) reagiert I mit MSA weder bei An- noch Abwesenheit von Luft: Das nach Abtrennen des Lösungsmittels erhaltene Produkt besteht nach dem Massenspektrum nur aus den Ausgangsstoffen; ein Decarboxylierungsversuch liefert kein Benzo[a]pyren (UV-Nachweisgrenze: 0,13%). Erst in siedendem MSA und bei Anwesenheit von J<sub>2</sub> (Reaktionsdauer: 20<sup>h</sup>) wird in sehr geringer Ausbeute IV gebildet [4].



In den voranstehenden Formeln I, V (Picen) und VI (Benzo[ghi]perylen) sind für die cisoiden C<sub>4</sub>-Gruppierungen die butadienoiden Charakterordnungen  $\rho_L$  im Grundzustand der Moleküle, berechnet nach [3], sowie die butadienoiden Charakterordnungen  $\rho_L^*$  für die angeregten Moleküle (Werte in Klammern), berechnet nach [5], angegeben [6]. Die Beträge von  $\rho_L$  und  $\rho_L^*$  stehen in Übereinstimmung damit, daß bei I und V [1] zwar die photochemische, nicht aber die thermische Diels-Alder-Reaktion mit MSA gelingt. Mit VI gelingt unter den bei I und V [1] angewandten Bedingungen weder die photochemische noch die thermische Diels-Alder-Reaktion. Hier liegt offenbar sowohl der  $\rho_L$ - wie der  $\rho_L^*$ -Wert unterhalb den für das Eintreten der photochemischen und thermischen Diels-Alder-Reaktion erforderlichen Schwellenwerten. Jedoch unter drastischeren Bedingungen (siedendes MSA, Chloranil, 5 Stunden) gelingt die thermische Diels-Alder-Reaktion [7].

#### Literatur und Fußnoten:

- [1] 10. Mitt.: H. Karpf, O.E. Polansky und M. Zander, Tetrahedron Letters, No. 4, 339 (1978)
- [2] Die 10. Mitt. der Serie "Pars-Orbital-Methode" zählt als 1. Mitt. der Unterserie "Charakterordnungen im angeregten Zustand".
- [3] O.E. Polansky und G. Derflinger, Int. J. Quant. Chem. **1**, 379 (1967)
- [4] E. Clar, Privatmitteilung
- [5] 6. Mitt.: O.E. Polansky, Z. Naturforsch. **29a**, 529 (1974)
- [6] Für die Berechnung der Charakterordnungen danken wir Dr. Hildegard Keller
- [7] E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. (London) **1957**, 4616