

C-H-ACIDITÄT—V*

QUANTENCHEMISCHE STUDIEN ZUR C-H-ACIDITÄT DER ISOMEREN METHYLAZULENE

C. WEISS

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 27 December 1971; Received in the UK for publication 11 January 1972)

Zusammenfassung—Die Lokalisierungsenergien für die Protonenabspaltungsreaktion der isomeren Methylazulene und einiger benzoider Arylmethane werden nach verschiedenen π -Elektronennäherungen berechnet. Die Ergebnisse der HMO- und PPP-Rechnungen stimmen nur grob mit den experimentellen pK_S -Werten überein. Es wird eine Variable- β, γ -SCF-Methode entwickelt, die es gestattet, die Atomisierungswärmen und Bindungslängen konjugierter Kohlenwasserstoffe mit experimenteller Genauigkeit zu berechnen. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Lokalisierungsenergien folgen quantitativ den relativen Aciditäten der Arylmethane.

Abstract—Localization energies for proton abstraction from methylazulenes and benzenoid arylmethanes are calculated by various π -electron approximations. HMO- and PPP-calculations give poor agreement with experimental pK_s -values. A variable β, γ -SCF method has been developed to calculate with practical accuracy heats of atomization and bond lengths of conjugated hydrocarbons. The localization energies obtained by this method give a satisfactory correlation with experimental acidity data.

DIE KINETISCHE oder thermodynamische Acidität von C-H-Säuren stellt eine interessante Testmöglichkeit zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit semiempirischer quantenchemischer Rechenverfahren zur Abschätzung chemischer Reaktivitäten dar (siehe z.B.¹⁻⁵).

Die Lage des Protolysegleichgewichtes (1) wird durch die Beziehung (2) bestimmt, wobei $Q_{(\text{ArCH}_3)}$, $Q_{(\text{ArCH}_2^-)}$ und $Q_{(\text{H}^+)}$ die Zustandssummen der C-H-Säure, des durch die Dissoziation entstehenden Carbanions und des Protons, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und ΔE die Energiedifferenz zwischen einem Mol ArCH_3 einem Mol $(\text{ArCH}_2^- + \text{H}^+)$ darstellen.⁶



$$K = \frac{Q_{(\text{ArCH}_2^-)} Q_{(\text{H}^+)}}{Q_{(\text{ArCH}_3)}} e^{-\Delta E/RT} \quad (2)$$

Im Rahmen der $\sigma - \pi$ -Trennung kann ΔE in mehrere voneinander unabhängige Beiträge zerlegt werden:

$$\Delta E = \Delta E_\pi + \Delta E_\sigma + \Delta E_N + \Delta E_W + \Delta E_{\text{SOLV}} \quad (3)$$

Hier ist ΔE_π die Differenz der π -Elektronenenergien der Säure und der konjugierten Base, ΔE_σ die Differenz der entsprechenden σ -Bindungsenergien, ΔE_N

* IV. Mitteilung; Literaturzitat⁸

bezeichnet die Änderung der durch Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen auftretenden Energien und schliesslich ΔE_W und ΔE_{Solv} die durch Bindungswinkeldeformationen und Solvatationseffekte bewirkten Beiträge. Aus den Beziehungen (2) und (3) ergibt sich für den pK_S -Wert der C-H-Säure

$$pK_S = \frac{\Delta E_\pi}{RT} + \lg \frac{Q_{(\text{ArCH}_3)}}{Q_{(\text{ArCH}_2)} Q_{(\text{H}^+)}} + (\Delta E_\sigma + \Delta E_N + \Delta E_W + \Delta E_{\text{Solv}})/RT \quad (4)$$

Für Serien strukturverwandter Verbindungen kann mit einiger Berechtigung angenommen werden, dass alle Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (4) mit Ausnahme des ersten konstant sind. Die Säurestärke ist in diesem Fall eine Funktion allein der Differenz der π -Elektronenenergien (5).

$$\Delta E'_\pi = E_{\pi(\text{ArCH}_3)} - E_{\pi(\text{ArCH}_2)} \quad (5)$$

Zur weiteren Vereinfachung wird häufig angenommen, dass der Induktions- und Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe auf die π -Bindungsenergie der C-H-Säure konstant oder aber $\Delta E'_\pi$ proportional ist. Als Mass für die Säurestärke kann dann die Lokalisierungsenergie, d.h. die π -Energiedifferenz zwischen dem Carbanion und dem unsubstituierten Grundkörper angesehen werden (6).^{7a}

$$\Delta E_\pi = E_{\pi(\text{ArCH}_2^-)} - E_{\pi(\text{ArH})} \quad (6)$$

In der Reihe der benzoiden Arylmethane scheinen alle diese Voraussetzungen erfüllt zu sein, da die PPP-Lokalisierungsenergien die relativen Säurestärken dieser Verbindungen gut wiedergeben.^{2,4} Die zusätzliche Berücksichtigung von Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen sowie nichtbindender Wechselwirkungen mit Hilfe klassischer Ansätze führt hier zu einer nur geringfügigen Verbesserung der Korrelation.³

Nachdem wir in der voranstehenden Mitteilung⁸ über die Messung der kinetischen C-H-Aciditäten der isomeren Methylazulene sowie einiger benzoider Methylaromaten mit Hilfe des Wasserstoff-Isotopenaustausches mit Pyrrolidin-[D] berichtet haben, sollen in dieser Arbeit die experimentellen Ergebnisse quantenchemischen Daten gegenübergestellt werden. Zur Berechnung der Lokalisierungsenergien werden verschiedene π -Elektronenverfahren mit schrittweise gesteigertem Rechenaufwand herangezogen.

Ergebnisse und Diskussion

Das HMO-Verfahren. Die HMO-Rechnungen^{7b} brachten das aus der Reihe der benzoiden Methylaromaten bekannte¹ unbefriedigende Ergebnis. Die nähere Inspektion der HMO-Lokalisierungsenergien (Tabelle 1, Abb 1) ergibt, dass die vollständige Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung zu besonders grossen Fehlern für die theoretischen Aciditäten der Methylazulene führt. Auch die Erfassung der Methylgruppe im Substrat mittels der in der Literatur vorgeschlagenen Modelle (Konjugations-, Heteroatom- oder Induktionsmodell^{7c}) liefert keine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten. Vielmehr besteht zwischen den nach (5) und (6) berechneten π -Energiedifferenzen strenge Proportionalität.

Die PPP-Rechnungen. Zur Berechnung der Elemente der F-Matrix (7) und (8)

TABELLE 1. DIE LOKALISIERUNGSENERGIEN DER ARYLMETHANE (BEZOGEN AUF TOLUOL)

Verbindung	pK_s	ΔE_r^{HMO}	ΔE_r^{SCF}	$\Delta E_r^{\text{V}^{\beta, \gamma-\text{SCF}}}$	$\Delta E_r^{\text{V}^{\beta, \gamma-\text{SCF}}} + \Delta E_q$
		[β]	[eV]	[eV]	[eV]
Toluol	40.7	0.000	0.000	0.000	0.000
1-Me-Naphthalin	36.1	0.091	0.526	0.374	0.416
2-Me-Naphthalin	38.2	0.023	0.266	0.294	0.285
1-Me-Anthracen	34.7	0.127	0.775	0.581	0.650
2-Me-Anthracen	35.8	0.048	—	0.487	0.504
9-Me-Anthracen	31.3	0.232	1.185	0.932	0.999
1-Me-Pyren	33.0	0.147	1.001	0.887	0.915
1-Me-Azulen	35.3	-0.101	0.082	0.804	0.562
2-Me-Azulen	29.2	0.071	0.592	1.033	0.843
4-Me-Azulen	24.9	0.311	1.460	2.094	1.760
5-Me-Azulen	33.3	0.080	0.789	1.055	0.924
6-Me-Azulen	25.4	0.294	1.519	2.155	1.819
Korrelations- koeffizient		0.796	0.869	0.960	0.967

wurden folgende Integralwerte verwendet: $W_r = -11.16 \text{ eV}$,⁹ $\gamma_{rr} = 11.13 \text{ eV}$,⁹ $\beta_{rs} = -2.388 \text{ eV}$.¹⁰ Die Zweizentren-Abstossungsintegrale γ_{rs} wurden nach der Formel von Nishimoto und Mataga¹¹ (9) angenähert. Da über die Geometrien der Carbanionen keine Angaben vorliegen, wurden die Kernabstände R_{rs} in allen Systemen unter der Annahme idealer Geometrien (regelmässige Vielecke mit 1.4 Å Kantenlänge) berechnet.

$$F_{rr} = W_r + \frac{1}{2} q_r \gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} (q_s - Z_s) \gamma_{rs} \quad (7)$$

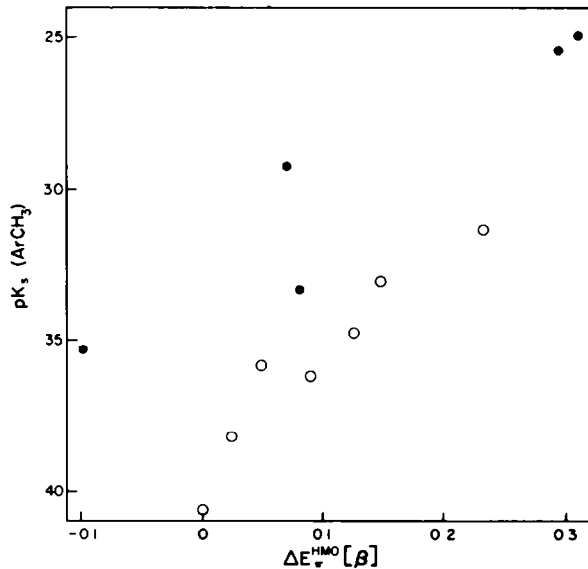


ABB 1. Die C-H-Acidität der Arylmethane als Funktion der HMO-Lokalisierungsenergien (○ ○ ○ — benzoide Arylmethane, ● ● ● — Methylazulene)

$$F_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} p_{rs} \gamma_{rs} \quad (8)$$

$$\gamma_{rs} = \frac{14 \cdot 397}{R_{rs} + 14 \cdot 397 / \gamma_{rr}} \quad (9)$$

Bild 2 zeigt, dass die so erhaltenen und ebenfalls in Tabelle 1 aufgenommenen PPP-Lokalisierungsenergien die Aciditätsabstufung der Methylderivate benzoider

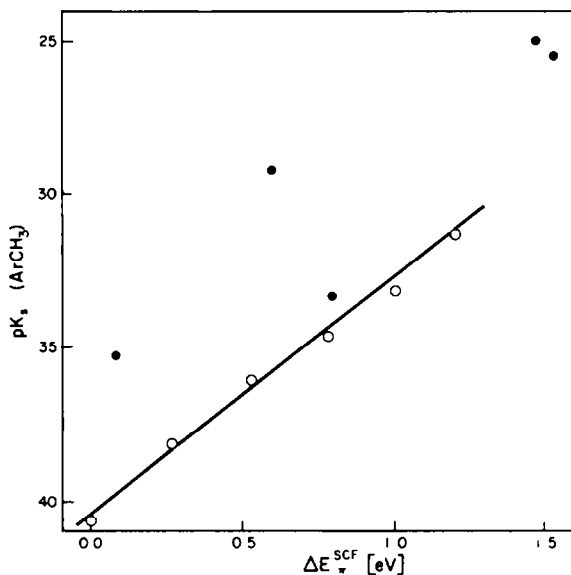


ABB 2. Die C-H-Acidität als Funktion der SCF-Lokalisierungsenergien

Aromaten in Übereinstimmung mit⁴ sehr gut wiedergeben. Zugleich ist jedoch zu erkennen, dass die Werte für die isomeren Methylazulene wieder weit ausserhalb der Regressionsgeraden liegen, und zwar ausschliesslich in Richtung auf höhere Aciditäten.

Bei der Suche nach den Ursachen für diese Abweichungen müssen mehrere potentielle Fehlerquellen sehr verschiedener Art in Betracht gezogen werden.

(1) So wäre es vorstellbar, dass der basenkatalysierte Isotopenaustausch der α -Wasserstoffatome in den Methylazulenen nach einem anderen Mechanismus verläuft als in den benzoiden Methylaromaten. In diesem Fall wären natürlich die aus den Austauschgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe des Brönstedtschen Katalysengesetzes berechneten⁸ pK_S -Werte der beiden Gruppen nicht mehr miteinander vergleichbar. Dagegen sprechen jedoch die geringen Unterschiede der Aktivierungsenthalpien und -entropien.⁸

(2) Möglicherweise dürfen für die Reihe der Methylazulene eines oder mehrere der als konstant angesehenen Glieder der Gleichung (4) nicht vernachlässigt werden. Der Solvationsenergieterm ΔE_{solv} sollte allerdings wegen der niedrigen DK des Lösungsmittels, in dem die pK_S -Messungen vorgenommen wurden, relativ klein

sein. Ein Versuch, mit Hilfe der von Jano¹² abgeleiteten Punktladungsformel (10) ΔE_{SOLV} zu berücksichtigen, schlug fehl.

$$-E_{\text{SOLV}} = \frac{1}{2} \left(\sum_r Q_r^2 \gamma_{rr} + 2 \sum_{r < s} Q_r Q_s \gamma_{rs} \right) (1-1/D) \quad (10)$$

Zur Erfassung der σ -Bindungsenergie bei der Berechnung von Atomisierungswärmen wurde von Dewar und Mitarbeitern eine Morsefunktion der Form (11) herangezogen.^{9, 13, 14}

$$-K' = E_{\text{C-C}}^0 (1 - \exp[a(R' - R_n)])^2 \quad (11)$$

Hier ist K' die zur Verkürzung einer Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen von der Gleichgewichtslänge R' auf die wahre Länge R_n aufzubringende Arbeit (Kompressionsenergie), $E_{\text{C-C}}^0$ die Energie einer solchen Bindung der Länge R' und a eine empirisch gewählte Konstante. R_n wurde nach der empirischen Bindungslängen-Bindungsordnung-Beziehung (12) gewonnen.

$$R_n = 1.512 - 0.174 p_n \quad (12)$$

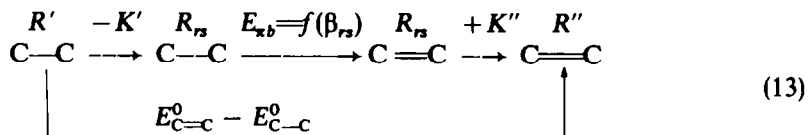
Die Korrektur der Lokalisierungsenergien durch Anwendung der Gleichungen (11) und (12) mit den von Dewar⁹ angegebenen Parametern $E_{\text{C-C}}^0$, R' und a auf die SCF-Bindungsordnungen beseitigte die Diskrepanzen zwischen experimentellen und theoretischen Aciditäten jedoch ebenfalls nicht.

Die durch Bindungswinkeldeformationen und nichtbindende Wechselwirkungen hervorgerufenen Energieänderungen abzuschätzen ist schwierig, da die Geometrien der Carbanionen unbekannt sind. Nach Hendrickson¹⁵ sind diese Beiträge jedoch wesentlich kleiner als die durch Bindungslängenänderungen entstehenden Beiträge. Sie sollten daher das Ergebnis nicht wesentlich beeinflussen.

(3) Es erhebt sich weiter die Frage, ob es berechtigt ist, bei der Berechnung der Lokalisierungsenergien ideale Geometrien anzunehmen. Tatsächlich ergibt die Betrachtung der PPP-Bindungsordnungen, dass bereits in den Grundkörpern und besonders in den Carbanionen die Bindungslängen keineswegs konstant sind, sondern nach (12) um mehr als 0.1 Å schwanken. Damit wird es offensichtlich erforderlich, die Zweizentrenintegrale β_n und—zumindest zwischen benachbarten Zentren— γ_n in Abhängigkeit von der Bindungslänge zu variieren.

(4) Noch schwerwiegender erscheint uns schliesslich der von Dewar mehrfach geäußerte Hinweis,^{2, 16} dass zur Beschreibung von Grundzustandseigenschaften die für Anregungszustände optimierten Integrale des PPP-Verfahrens, insbesondere die Resonanzintegrale β_n , grundsätzlich ungeeignet sind.

Variable- β, γ -SCF-Rechnungen. Zur Umgehung der unter 3. und 4. genannten Schwierigkeiten wurde von Dewar vorgeschlagen,^{13, 14, 16} die Justierung der Resonanzintegrale β_n als Funktion der Bindungslängen R_n mit Hilfe des Kreisprozesses (13) vorzunehmen.



Hier bedeuten $E_{\text{C-C}}^0$ und $E_{\text{C=C}}^0$ die empirischen Bindungsenergien der Einfach-

und Doppelbindung der Gleichgewichtslängen R' und R'' , K' und K'' sind die Kompressionsenergien, die notwendig sind, um die Bindungen von R' und R'' auf die Länge R_s zu verkürzen bzw. zu verlängern. $E_{\pi b}$ ist die π -Bindungsenergie einer Doppelbindung, für die der allgemeine Ausdruck der π -Bindungsenergie im PPP-Formalismus (14) die Beziehung (15) liefert.

$$E_{\pi b} = \sum_r \left[\frac{1}{4} q_r^2 \gamma_{rr} + \frac{1}{2} q_r \sum_{s \neq r} (q_s - 2Z_s) \gamma_{rs} \right] + 2 \sum_{r < s} p_{rs} (\beta_{rs} - \frac{1}{4} p_{rs} \gamma_{rs}) + \sum_{r < s} Z_r Z_s \gamma_{rs} \quad (14)$$

$$E_{\pi b}(\text{Äthylen}) = \frac{1}{2} \gamma_{11} + 2\beta - \frac{1}{2} \gamma_{12} \quad (15)$$

In jedem Iterationsschritt der SCF-Prozedür von Dewar werden aus den π -Bindungsordnungen mit Hilfe der Gleichungen (11) und (12) über die Bindungslängen die Kompressionsenergien K' und K'' neu berechnet und aus ihnen mit (15) und der Energiebilanz in (13) neue β_s erhalten. Dieses Verfahren gestattet es, unter Verwendung idealisierter Ausgangsgeometrien die Bindungslängen und Atomisierungswärmen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer Genauigkeit zu berechnen,

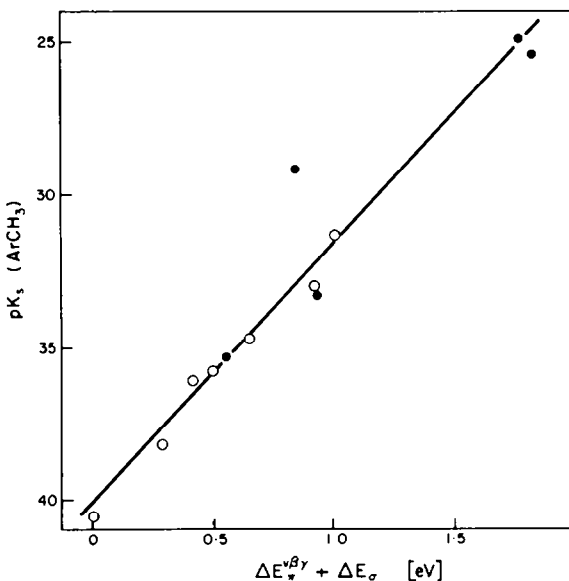


ABB 3. Die Beziehung zwischen den pK_s -Werten der Arylmethane und den nach dem Variable- $\beta_1\gamma$ -SCF-Verfahren unter Berücksichtigung der σ -Kompressionsenergien berechneten Lokalisierungsenergien

die erheblich besser als 1% ist. Ähnliche Resultate liefert auch das Verfahren von Lo und Whitehead,¹⁷ in dem als Fixpunkte zur Eichung von β_s die experimentellen Bindungsenergien, Bindungslängen und Kraftkonstanten der Doppelbindungen im Äthylen und Benzol verwendet werden und in dem die Bindungslängen in jedem Iterationsschritt durch direkte Minimierung der $\sigma + \pi$ -Elektronenenergie einer jeden Bindung neu gewonnen werden.

In dieser Arbeit zogen wir zur Berücksichtigung der Bindungslängenabhängigkeit der Resonanzintegrale die von Pariser und Parr¹⁰ vorgeschlagene Exponentialbeziehung (16) heran, die bei Gültigkeit einer linearen p_{rs} - R_{rs} -Abhängigkeit vom Typ (12) in Beziehung (17) übergeht (R_B -Bindungslänge im Benzol).

$$\beta_{rs} = a e^{b(R_B - R_{rs})} \quad (16)$$

$$\beta_{rs} = a e^{b'(p_{rs} - 0.667)} \quad (17)$$

Zur Justierung der Konstanten a und b' gingen wir von den Atomisierungswärmen ΔH_A des Äthylens und Benzols aus. Für Kohlenwasserstoffe gilt

$$-\Delta H_A = n_H E_{CH} + \sum E_{C-C}^0 + \sum K' + E_{\pi b} \quad (18)$$

wobei n_H die Zahl der C-H-Bindungen und E_{CH} deren Bindungsenergien sind. Für $E_{\pi b}$ des Benzols ergibt Gleichung (14):

$$E_{\pi b}(\text{Benzol}) = \frac{3}{2} \gamma_{11} + 8\beta - \frac{4}{3} \gamma_{12} - \frac{1}{6} \gamma_{14} \quad (19)$$

Durch Einsetzen von (19) bzw. des entsprechenden Ausdrucks (15) für Äthylen in (18) und Umformen erhält man:

$$\beta_{\text{Äthylen}} = -\frac{1}{2} \Delta H_A - 2 E_{CH} - \frac{1}{2} E_{C-C}^0 - \frac{1}{2} K' - \frac{1}{4} \gamma_{11} + \frac{1}{4} \gamma_{12} \quad (20)$$

$$\beta_{\text{Benzol}} = -\frac{1}{8} \Delta H_A - \frac{3}{4} E_{CH} - \frac{3}{4} E_{C-C}^0 - \frac{3}{4} K' - \frac{3}{16} \gamma_{11} + \frac{1}{6} \gamma_{12} + \frac{1}{48} \gamma_{14} \quad (21)$$

In den Gleichungen (20) und (21) sind ΔH_A , E_{CH} und E_{C-C}^0 experimentell zugänglich,⁹ γ_{11} wird wie üblich auf das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität zurückgeführt ($\gamma_{11} = 11.13$ eV), γ_{14} wird unter der Annahme idealer Geometrien mit der Nishimoto-Mataga-Formal (9) erhalten. Die verbleibenden bindungslängenabhängigen Grössen K' und γ_{12} werden unter Berücksichtigung von

TABELLE 2. DIE PARAMETER FÜR C—C- UND C—H-BINDUNGEN

	ΔH_A^0 [eV]	E_{C-C}^0 [eV]	E_{CH}^0 [eV]	a^0 [Å ⁻¹]	R_B [Å]	K' [eV]	γ_{12} [eV]
Benzol	57.16	-3.941	-4.4375	2.002	1.396	0.269	5.353
Äthylen	23.32	-3.941	-4.4375	2.002	1.338	0.683	5.471

(12) aus der Morse-Funktion (11) bzw. ebenfalls nach Nishimoto-Mataga aus den π -Bindungsordnungen berechnet. Eine Zusammenfassung der in (11), (20) und (21) eingehenden Parameter zeigt Tabelle 2. Die resultierenden Wertpaare $p_{12} = 1.000/\beta_{12} = -2.573$ (Äthylen) und $p_{12} = 0.667/\beta_{12} = -2.184$ (Benzol) gestatten die Ermittlung der Konstanten in Gleichung (17):

$$a = -2.184$$

$$b' = 0.489$$

Ausgehend von idealen Geometrien mit zunächst gleichen Bindungslängen $R_B = 1.40$ Å wurden nach den Gleichungen (12), (17) und (9) in jedem Schritt der SCF-Iterationsprozedur die Bindungslängen R_B und aus ihnen die Nachbarintegrale β_{rs} und γ_{rs} neu berechnet. Die Zahl der Cyclen vergrösserte sich dabei nur wenig,

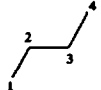
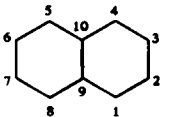
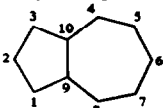
TABELLE 3. DIE ATOMISIERUNGSWÄRMEN KONJUGIERTER KOHLENWASSERSTOFFE [eV]

Verbindung	$\Delta H_{A(\text{exp.})}^9$	$\Delta H_{A(\text{theor.})}$	δ	δ^9	δ^{17}
Benzol	57.16	57.16	0	0	0
Naphthalin	90.61	90.64	+0.03	-0.01	-0.04
Anthracen	124.01	124.11	+0.10	-0.13	-0.15
Pyren	138.88	138.67	-0.21	-0.11	-0.21
Azulen	89.19	89.39	+0.20	+0.30	—
Äthylen	23.32	23.32	0	-0.08	0
<i>trans</i> -Butadien	42.06	42.08	+0.02	-0.11	+0.02
Styrol	75.83	75.93	+0.10	+0.03	+0.04

im allgemeinen war bei neutralen Kohlenwasserstoffen nach 7 bis 8 Iterationen die vorgegebene Genauigkeit ($|q_r^{i+1} - q_r^i| < 0.001$) erreicht. Die Methylencarbanionen benötigten eine etwas grössere Anzahl von Iterationen (8–12), und beim 1-Methylenazuleniocarbanion wurde ebenso wie in normalen PPP-Rechnungen erst nach 25 Cycles eine Genauigkeit von 0.005 erreicht.

Um die Leistungsfähigkeit der hier beschriebenen Variante des Variable- β, γ -SCF-Verfahrens zu erproben, wurden zunächst die Atomisierungswärmen und Bindungslängen einiger konjugierter Kohlenwasserstoffe berechnet. Die in den Tabellen 3 und 4 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass diese Grundzustandseigenschaften mit zumindest der gleichen Genauigkeit beschrieben werden, wie durch die Methoden von Dewar⁹ bzw. Lo und Whitehead.¹⁷

TABELLE 4. DIE BINDUNGS-LÄNGEN KONJUGIERTER KOHLENWASSERSTOFFE [Å]

Verbindung	Bindg.	$R_{(\text{exp.})}^{9, 16}$	$R_{(\text{theor.})}$	δ	δ^9	δ^{17}
	1-2	1.344	1.344	0	0	-0.006
	2-3	1.467	1.465	-0.002	+0.001	+0.003
	1-3	1.371	1.374	+0.003	+0.003	+0.011
	1-9	1.422	1.425	+0.003	+0.005	+0.004
	2-3	1.412	1.420	+0.008	+0.010	+0.007
	9-10	1.420	1.407	-0.013	-0.016	0
	1-2	1.391	1.398	+0.007		
	1-9	1.413	1.404	-0.009		
	4-5	1.401	1.398	-0.003		
	4-10	1.383	1.405	+0.022		
	5-6	1.385	1.400	+0.015		
	9-10	1.483	1.468	-0.015		

Die mit Hilfe des $V\beta, \gamma$ -SCF-Verfahrens berechneten Lokalisierungsenergien der isomeren Methylazulene und der benzoiden Arylmethane enthält die vorletzte Spalte und die um die σ -Kompressionsenergien korrigierten entsprechenden Werte die letzte Spalte der Tabelle 1. Es ist zu erkennen, dass die Berücksichtigung der Bindungslängenabhängigkeit der Resonanz- und Nachbarcoulombintegrale die Korrelation zwischen experimentellen und theoretischen Daten ganz wesentlich verbessert. Die Einbeziehung der Kompressionsenergien scheint dagegen vergleichsweise

wenig Einfluss auf die Genauigkeit der Reaktivitätsvorhersage zu haben. Die Vernachlässigung der σ -Energieänderungen ist im Rahmen der σ - π -Trennung also offenbar zulässig.

Abb 1 illustriert den linearen Zusammenhang zwischen den pK_s -Werten und den um die σ -Energien korrigierten Lokalisierungsenergien. Weit ausserhalb der Korrelationsgeraden liegt nur der Wert für das 2-Methylazulen. Dieser Befund deutet darauf hin, dass bei Reaktionen an (gespannten) nicht benzoid-aromatischen Systemen durch Bindungswinkeldeformationen hervorgerufene Energiebeiträge eine Rolle spielen können.

LITERATUR

- ¹ A. Streitwieser, W. C. Langworthy und J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1761 (1963)
- ² M. J. S. Dewar und C. C. Thompson, *Ibid.* **87**, 4414 (1965)
- ³ G. J. Gleicher, *Ibid.* **90**, 3397 (1968)
- ⁴ A. Streitwieser, P. C. Mowery, R. G. Jesaitis, J. R. Wright, P. H. Owens und D. M. E. Reuben, *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem (1970)
- ⁵ D. H. Lo und M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc. A* 1513 (1969)
- ⁶ O. Chalvet, R. Daudel und F. Peradejordi, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, (Hrsg. P.-O. Löwdin und B. Pullman), Academic Press, New York und London (1964)
- ⁷ A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*.^a, S.413, ^b, S.33, ^c, S.131, Wiley, New York (1961)
- ⁸ C. Weiss, *Tetrahedron* voranstehend
- ⁹ M. J. S. Dewar und A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **315**, 443, 457 (1970)
- ¹⁰ R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953)
- ¹¹ K. Nishimoto und N. Mataga, *Z. physik. Chem. Frankfurt* **12**, 335, **13**, 140 (1957)
- ¹² J. Jano, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 103 (1965)
- ¹³ M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **11**, 96 (1960)
- ¹⁴ M. J. S. Dewar und T. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 796 (1969)
- ¹⁵ J. B. Hendrickson, *Ibid.* **83**, 4537 (1961)
- ¹⁶ M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Chem. Phys.* **44**, 759 (1966)
- ¹⁷ D. H. Lo und M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* **46**, 2027, 2041 (1968)
- ¹⁸ J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim und D. G. Watson, *Acta Cryst.* **15**, 1 (1962)