

Im Falle des Germaniums scheinen die obigen Voraussetzungen für eine große Beweglichkeit erfüllt zu sein. Wegen seiner geringen Leitungselektronen-Konzentration ist es in die Klasse der Halbleiter einzureihen. Zahlreiche abgeschlossene innere Schalen (insgesamt 32 Elektronen pro Atom, wovon die 4 Elektronen der äußersten vollbesetzten Schale homöopolare Brücken zwischen den Atomen bilden) lassen ein hohes  $n$  erwarten. Über die Größe von  $P$  kann man allerdings nichts aussagen, da man über den Verlauf der periodischen Kristallfelder noch nicht viel weiß.

3. Zur physikalischen Interpretation der scheinbaren Masse  $m^*$  kann etwa folgendes gesagt werden. Am Bandrand wird das Elektron wegen der Braggschen Reflexion durch eine stehende Welle dargestellt. Daher führt es keine fortschreitende Bewegung aus, sondern lediglich eine zwar starke, aber rein oszillierische Nullpunktsbewegung. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes findet zunächst eine Vergrößerung der Wellenzahl des Elektrons nach Maßgabe der Stärke des elektrischen Feldes statt (normale Beschleunigung eines freien Elektrons). Gleichzeitig ruft aber das elektrische Feld noch einen zweiten Effekt hervor.

Von den beiden fortlaufenden Wellen, aus denen die stehende Welle aufgebaut ist, wird die verstärkt, welche eine Bewegung des Elektrons in Feldrichtung darstellt, während die entgegengesetzt laufende Welle in ihrer Amplitude geschwächt wird. Der durch die Beschleunigung entstandene Zustand ist keine reine stehende Welle mehr, sondern stellt auch eine fortschreitende Bewegung dar. Die zur Erzeugung dieser Bewegung erforderliche Energie entnimmt das Elektron nur zum geringsten Teil dem angelegten Feld. Der größte Teil seiner fortschreitenden Bewegung stammt aus der oszillatorischen Bewegung. Bei dem Beschleunigungsvorgang handelt es sich im wesentlichen um einen Steuervorgang. Das elektrische Feld führt das Elektron aus einem Zustand mit oszillatorischer Bewegung in einen Zustand mit translatorischer Bewegung über. Mathematisch haben wir den Vorgang so beschrieben, als ob das Elektron seine große Zunahme an gerichteter Geschwindigkeit einer sehr großen Beschleunigung infolge einer sehr kleinen Masse verdanke.

Hrn. Prof. Dr. K. Clusius danken wir für sein Interesse an der Arbeit und deren Förderung durch Bereitstellung von Institutsmitteln.

## Zur Theorie der Additions- und Umlagerungsreaktionen aromatischer Systeme

VON HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 3a, 29—34 [1948]; eingegangen am 13. Oktober 1947)

Resultate der quantenmechanischen Theorie der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden mit experimentellen Daten über Anlagerungs- und Umlagerungsreaktionen von aromatischen Systemen verglichen. Zum Vergleich mit der Theorie werden herangezogen: 1. Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, 2. die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an aromatische Kohlenwasserstoffe, 3. die Redoxpotentiale der Chinone, 4. die Anthron-Anthranol-Umlagerung. Es zeigt sich, daß die Theorie geeignet ist, den qualitativen Zusammenhang eines großen empirischen Materials befriedigend darzustellen.

Die neuere Theorie der aromatischen Kohlenwasserstoffe führt zu der Beziehung

$$E = E_K + E_s$$

für die atomare Bildungswärme  $E$  eines Kohlenwasserstoffmoleküls<sup>1</sup>.  $E_K$  bedeutet die Energie,

<sup>1</sup> E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938, S. 85 ff.

die sich unter Zugrundelegung einer der klassisch möglichen Valenzstrichformeln aus Bindungskonstanten additiv errechnet.  $E_s$  bedeutet den Sonderanteil der Energie (Resonanzenergie).

Zur Ermittlung von  $E_s$  muß für das betreffende Molekül die Energie des Grundzustandes des  $\pi$ -Elektronensystems mit einem geeigneten quantenmechanischen Näherungsverfahren berechnet werden. Als Näherungsverfahren kommen in Frage:



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1. Das Verfahren nach Slater-Hückel-Pauling (Hückels erstes Verfahren)<sup>2</sup>.
2. Das Verfahren nach Hund-Hückel-Mulliken (Hückels zweites Verfahren)<sup>3</sup>.
3. Ein kürzlich veröffentlichtes, besonders einfaches Näherungsverfahren<sup>4</sup>.

Für die Prüfung der Theorie an der Erfahrung ist die theoretische Behandlung einer größeren Zahl von Molekülen erforderlich. Diese ist praktisch nur mit Hilfe des Verfahrens von Hund-Hückel-Mulliken oder mit Hilfe des erwähnten dritten Näherungsverfahrens in dem gewünschten Umfang möglich.

Hückel hat an Hand der von ihm behandelten Probleme die Aussagen der Theorie über Verbrennungs- und Hydrierungswärmen mit den Meßwerten verglichen und leidlich gute Übereinstimmung festgestellt. Als größter Erfolg der Theorie ist bisher jedoch die Erklärung der Spaltung von Hexaphenyläthan und ähnlichen Molekülen in Radikale angesehen worden. Dieser Erklärung liegt aber die Annahme zugrunde, daß als Trennungsenergie der C-C- $\sigma$ -Bindung im Hexaphenyläthan und den analogen Stoffen die C-C-Bindungskonstante anzusetzen ist. Nachdem Wicke<sup>5</sup> an Hand einer systematischen Diskussion der empirischen Trennungsenergien von Bindungen gezeigt hat, daß diese Annahme durchaus nicht richtig zu sein braucht, muß die Erklärung der Radikalspaltung durch die Theorie als durchaus fraglich angesehen werden. Auch bei neueren Rechnungen zum Biradikalproblem<sup>6</sup> wird die genannte Schwierigkeit wohl nicht genügend beachtet, so daß die Frage ihrer Beweiskraft für die Richtigkeit der Theorie noch offen gelassen werden muß.

Es erscheint also als dringend notwendig, die Theorie an einem breiteren experimentellen Material neuerdings zu prüfen. Für diesen Zweck sind die Erscheinungen bei Additions- und Umlagerungsreaktionen aromatischer Systeme besonders geeignet. Wir behandeln hier:

1. Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>7</sup>.

<sup>2</sup> Slater, Physic. Rev. **34**, 1293 [1929]; E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 [1931]; Pauling, J. chem. Physics **1**, 280 [1933]; Pauling u. Wheland, ebenda **1**, 362 [1933].

<sup>3</sup> E. Hückel, Z. Physik **60**, 423 [1930]; **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **76**, 628 [1932].

<sup>4</sup> H. Hartmann, Z. Naturforschg. **2a**, 259, 263 [1947].

<sup>5</sup> Wicke, Ergebn. exakt. Naturwiss. **20**, 1 ff. [1942].

2. Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid und ähnlichen dienophilen Stoffen an aromatische Kohlenwasserstoffe.
3. Die Redoxpotentiale von Chinonen<sup>8</sup>.
4. Die Anthron-Anthrano-Umlagerung.

1. Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe

Bei der Anlagerung eines Moleküls  $H_2$  an einen aromatischen Kohlenwasserstoff werden, unabhängig davon, um welchen Kohlenwasserstoff es sich handelt, eine H-H-Bindung gelöst, zwei C-H-Bindungen geschlossen und eine C-C-Doppelbindung in eine C-C-Einfachbindung umgewandelt. Diese Bindungsänderungen sind mit einer bestimmten Änderung der  $E_K$  des Systems: Kohlenwasserstoff +  $H_2$  verknüpft. Von Fall zu Fall verschieden ist lediglich die Änderung des Sonderanteils  $E_s$  der atomaren Bildungswärme des Kohlenwasserstoffes.

Nun sind von einer Hydrierungsstufe eines Kohlenwasserstoffes (Di-, Tetra- usw.) im allgemeinen viele Isomere denkbar, die sich durch die Stellung der Hydro-H-Atome am Skelett unterscheiden. Nach dem Gesagten sollte die Reaktionswärme bei der Umwandlung solcher Stellungs-isomerer ineinander gleich der Differenz der Sonderanteile  $E_s$  der beiden Isomeren sein.

Experimentell wird von einer Hydrierungsstufe in den allermeisten Fällen jeweils nur ein Isomeres beobachtet. Dort, wo ausnahmsweise zwei beobachtet werden<sup>9</sup>, erweist sich unter geeigneten Bedingungen die Umwandlungsgeschwindigkeit als so groß, daß letzten Endes doch nur ein Isomeres als stabilstes überbleibt. Diese Erfahrungen legen die Annahme nahe, daß unter den Reaktionsbedingungen die Umwandlungsgeschwindigkeiten im allgemeinen so groß sind, daß die

<sup>6</sup> Seel, Naturwiss. **33**, 60 [1946].

<sup>7</sup> Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Überlegungen und Ergebnisse sind in der der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. M. am 15. Nov. 1943 eingreichten Habilitationsschrift des Verf. enthalten. Der betreffende Teil der Habilitationschrift ist am 31. Januar 1944 von der Z. physik. Chem., Abt. B, zur Veröffentlichung angenommen worden und in Heft 3 des Bandes **194** als eingegangen angezeigt.

<sup>8</sup> Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Überlegungen und Resultate sind in einer Abhandlung enthalten, die vom Verf. zusammen mit G. Fritz u. F. E. Ilse bei der Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. im Winter 1944/45 eingereicht und dort zur Veröffentlichung angenommen wurde, aber aus zeitbedingten Gründen nicht mehr erschienen ist.

<sup>9</sup> Bei Naphthalin und Pentacen.

tatsächlich beobachteten Isomeren immer die thermodynamisch stabilsten sind. Da das bei nicht zu geringen Umwandlungswärmenden in Näherung diejenigen mit der größten atomaren Bildungswärme sind, müßte es möglich sein, durch Vergleich der  $E_s$ -Werte für die verschiedenen denkbaren Isomeren die praktisch stabilsten und damit die beobachteten anzugeben bzw. vorherzusagen.

Tab. 1 bringt Zahlenwerte für eine Reihe von Hydroaromataten. Das nach der Theorie stabilste Isomere ist jeweils vorangestellt. Die Zahlen unter den übrigen Isomeren geben die Differenzen der  $E_s$ -Werte in Vielfachen des Hückelschen Resonanzintegrals  $\beta \approx 20$  kcal/Mol an, die nach der Theorie aufzuwenden sind, um das jeweilige Isomere aus dem stabilsten herzustellen. In die Tabelle sind sämtliche klassisch valenztheoretisch formulierbaren Dihydro- und Tetrahydronaphthaline aufgenommen. Von Dihydro-, Tetrahydroanthracen und von Dihydro-, Tetrahydro-, Hexahydrotetracen wurden die Zahlenwerte für sämtliche klassisch valenztheoretisch formulierbaren, zur Anellierungsachse symmetrischen Isomeren berechnet. In die Tabelle sind wegen der außerordentlich großen Zahl von Isomeren neben dem jeweils stabilsten Isomeren nur einige interessante weitere Fälle aufgenommen. Außerdem enthält die Tabelle Werte für Tetrahydro- und Hexahydrotetraphene und für Dihydropentacene.

Die experimentellen Daten sind folgende:

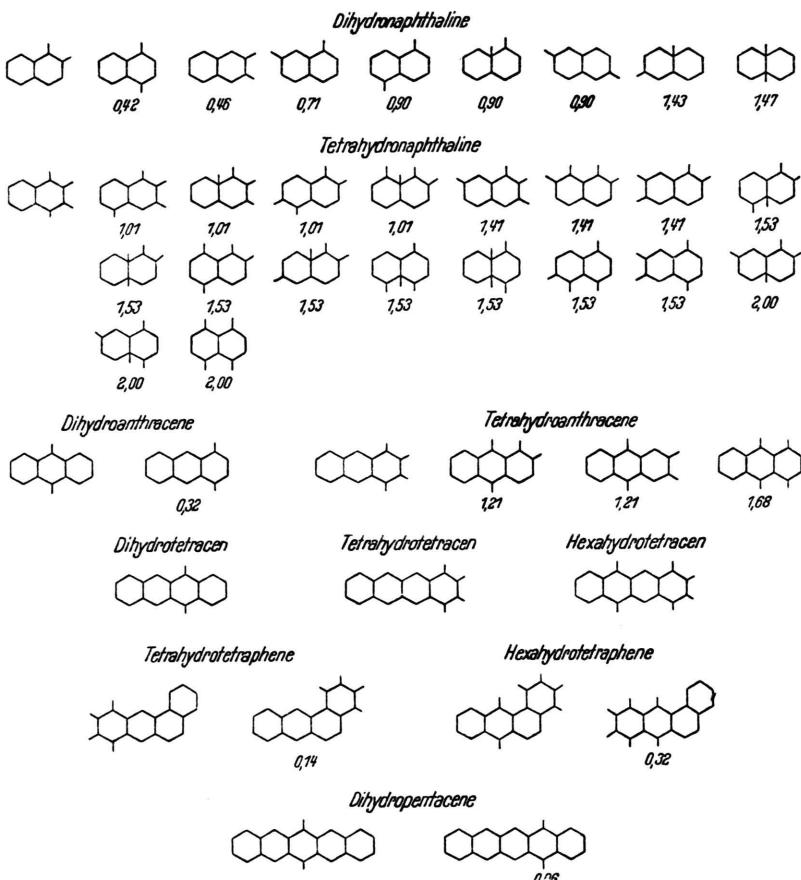
Bei Dihydroronaphthalin sind zwei Isomere darstellbar, und zwar 1.2-Dihydro- und 1.4-Dihydronaphthalin. Nach W. Hückel<sup>10</sup> ist 1.2-Dihydronaphthalin in Übereinstimmung mit der Theorie

<sup>10</sup> W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. **540**, 157 [1939].

<sup>11</sup> Bamberger u. Kitschelt, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1561 [1890].

<sup>12</sup> Graebe u. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **1**, 186 [1868]; Wieland, ebenda **45**, 492 [1912].

<sup>13</sup> Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 2003 [1924].



Tab. 1. Umlagerungswärmen isomerer Hydroaromataten.

das thermodynamisch stabilste. Von Tetrahydronaphthalin<sup>11</sup>, Dihydroanthracen<sup>12</sup>, Tetrahydroanthracen<sup>13</sup>, Dihydrotetrazen<sup>14</sup>, Tetrahydrotetrazen<sup>15</sup>, Hexahydrotetrazen<sup>16</sup>, Tetrahydrotetraphen<sup>17</sup>, Hexahydrotetraphen<sup>18</sup> ist jeweils nur ein Isomeres bekannt, und zwar immer dasjenige, das nach der Theorie das stabilste sein soll. Besonders interessant ist, daß die Theorie die Verhältnisse bei den Fällen Dihydroanthracen-Tetrahydroanthracen und Tetrahydrotetraphen-Hexahydrotetraphen richtig wiedergibt. Bei Dihydropentacen sind nach C la r<sup>19</sup> die beiden in der Tabelle angeführten Isomeren bekannt. Das „normale“ Dihydropentacen

<sup>14</sup> Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941, S. 170 ff.

<sup>15</sup> v. Braun, Bayer u. Fieser, Liebigs Ann. Chem. **459**, 287 [1927].

<sup>16</sup> Clar<sup>14</sup>, S. 171.

<sup>17</sup> Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2502 [1937].

<sup>18</sup> Clar<sup>14</sup>, S. 133.

<sup>19</sup> Clar<sup>14</sup>, S. 181 ff.

geht beim Sublimieren in ein anderes Isomeres über und dieses verwandelt sich bei längerem Liegen bei Zimmertemperatur wieder in den Ausgangsstoff. Da die Umwandlungswärme  $0,06 \beta \approx 1 \text{ kcal/Mol}$  der beiden in der Tabelle angeführten Isomeren von der Größenordnung  $RT \approx 0,6 \text{ kcal/Mol}$  bei Zimmertemperatur ist, macht die Theorie das beobachtete Gleichgewicht durchaus verständlich. Zunächst bestand jedoch eine Unstimmigkeit, insofern Clar die Hochtemperaturform mit dem symmetrischen Isomeren und die Tieftemperaturform mit dem unsymmetrischen identifizierte, während es nach der Theorie gerade umgekehrt sein sollte. Inzwischen hat aber

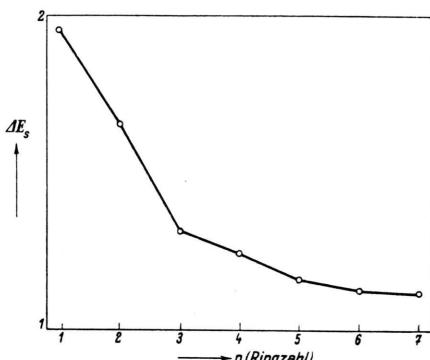


Abb. 1. Sonderanteil der Wärmetonung bei der Hydrierung der Acene als Funktion der Ringzahl  $n$ .

Clar auf Grund neuer experimenteller Befunde die Zuordnung umgekehrt<sup>20</sup>, so daß jetzt auch in diesem Fall Übereinstimmung mit der Theorie besteht.

Außer den hier angeführten Beispielen sind noch weitere behandelt worden. Auch bei diesen wurde in keinem Fall eine Diskrepanz zwischen Theorie und Erfahrung festgestellt.

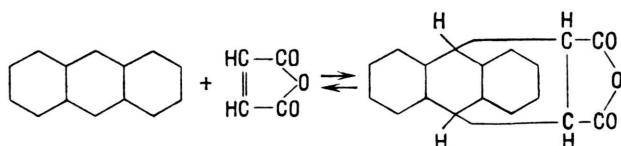
Außer für das Auftreten bestimmter Stellungsisomerer kann die Theorie auch für den in der Reihe der Acene mit steigendem Anellierungsgrad abnehmenden „aromatischen Charakter“ eine Erklärung liefern:

Bei der Anlagerung eines Moleküls  $H_2$  an ein Acenmolekül (in der günstigsten Stellung) ist in der Wärmetonung von Fall zu Fall nur der zur Änderung des Sonderanteils  $E_s$  aufzuwendende Energiebetrag veränderlich. Dieser Energiebetrag ist als Funktion der Ringzahl  $n$  in Abb. 1 wieder-

gegeben. Dabei ist klar zu sehen, wie nach der Theorie, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die (thermodynamische) Widerstandsfähigkeit der aromatischen Systeme (gegen Hydrierung) vom Benzol zum Anthracen stark abnimmt und wie vom Anthracen zu den höheren Acenen hin diese Widerstandsfähigkeit sich nur mehr langsam ändert.

## 2. Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an aromatische Kohlenwasserstoffe

Maleinsäureanhydrid kann an aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer „Anthracenkonfiguration“, also z. B. an Anthracen selbst, unter Bildung endocyclischer Bernsteinsäurederivate angelagert werden<sup>21</sup>:



Die Reaktion, die in ähnlicher Weise auch mit anderen dienophilen Stoffen ausgeführt werden kann, ist im allgemeinen ausgezeichnet reversibel und führt zu gut definierten Gleichgewichten<sup>22</sup>.

Ahnlich wie bei der Hydrierung ist in der Wärmetonung dieser Reaktionen nach der Theorie von Fall zu Fall nur die Änderung des Sonderanteils  $E_s$  veränderlich. Nach den in Abschn. 1 angestellten Überlegungen sollte die Anlagerung also an den Stellen vor sich gehen, an denen auch die Hydrowasserstoffatome des jeweiligen stabilsten Dihydrokohlenwasserstoffes stehen. (Eine Addition an einer u. U. energetisch günstigeren Stellung, die zu Produkten mit starken Ringspannungen führen würde, scheidet natürlich aus.) Das ist bei der Anlagerung an Anthracen, Tetraacene, Pentacene, 1,2-Benzanthracen, 1,2,5,6-Dibenzanthracen, 1,2,3,4-Dibenzanthracen, 3,4-Benztetraphen, 9-Phenylanthracen, 9,10-Diphenylanthracen, Pentaphen, Isopentaphen und Naphthopyren auch tatsächlich der Fall<sup>23</sup>.

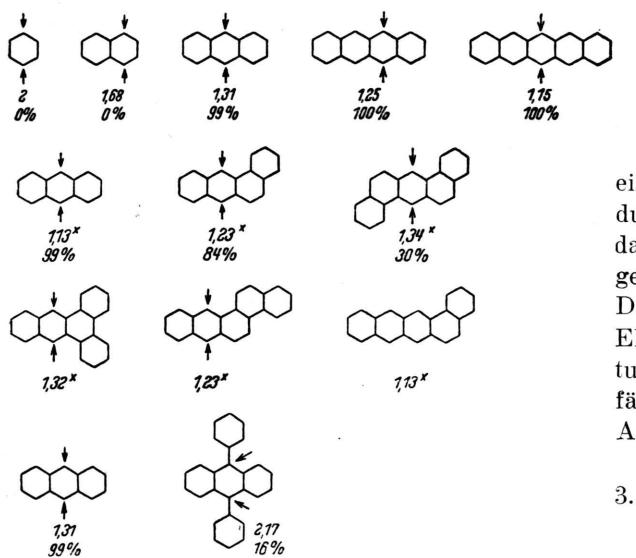
Für die Lage der Gleichgewichte ist die Änderung des Sonderanteils  $E_s$  wesentlich. In Tab. 2 sind für verschiedene Kohlenwasserstoffe die entsprechenden  $\Delta E_s$ -Werte angegeben. Außerdem

<sup>20</sup> Nach freundlicher brieflicher Mitt. von Hrn. Clar aus dem Jahre 1943.

<sup>21</sup> Clar<sup>14</sup>, S. 12 ff.

<sup>22</sup> Alder, Neuere präparative Methoden der organischen Chemie, Berlin 1944.

<sup>23</sup> Nach Angaben von Clar<sup>14</sup>.



Tab. 2. Sonderanteil der Wärmetönung bei der Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an aromatische Kohlenwasserstoffe. — Die mit  $\times$  gekennzeichneten Werte sind nach dem dritten Näherungsverfahren berechnet.

sind Ausbeuten an Anlagerungsprodukt angegeben, die unter vergleichbaren Umständen bei  $140^\circ\text{C}$  gewonnen wurden<sup>24</sup>. Die Theorie erklärt offenbar, daß die Reaktivität gegen Maleinsäureanhydrid bei den höheren Acenen wesentlich größer ist als bei Benzol und Naphthalin, bei denen überhaupt keine Anlagerung zustandekommt.

Empirisch ist bekannt, daß bei den genannten Gleichgewichten die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (von den Komponenten her) im allgemeinen um so größer ist, je günstiger das Gleichgewicht für die Anlagerungsprodukte liegt. Aus der qualitativ beobachteten beträchtlichen Geschwindigkeitszunahme der Reaktion in der Reihe: 1.2.3.4-Dibenzanthracen, 3.4-Benzettaphen, Pentaphen<sup>25</sup> darf man also qualitativ schließen, daß auch hier die Theorie im Einklang mit den beobachteten Tatsachen ist.

Eine beträchtliche Diskrepanz scheint bei 9.10-Diphenylanthracen vorzuliegen. Die Änderung von  $E_s$  ist bei diesem Kohlenwasserstoff so groß, daß keine merkliche Addition von Maleinsäureanhydrid zu erwarten wäre (man vergleiche mit den Zahlen für Naphthalin und Benzol). Tatsächlich werden unter den Normalbedingungen 16% Anlagerungs-

<sup>24</sup> Alder<sup>22</sup>, S. 393.

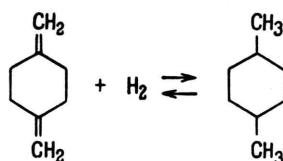
<sup>25</sup> Clar u. Lombardi, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1418 [1932].

<sup>26</sup> Seel, Z. physik. Chem., Abt. B, 51, 229 [1942]

produkt gebildet. Nun ist aber der in Tab. 2 angegebene  $\Delta E_s$ -Wert für ein ebenes 9.10-Diphenylanthracen berechnet, und eine einfache Modellüberlegung an Hand der C-H-Bindungsabstände und der H-Wirkungsradien zeigt, daß die am Anthracenskelett sitzenden Seitenringe gegen die Anthracenebene verdreht sein müssen. Dadurch wird die Resonanzverfestigung des  $\pi$ -Elektronensystems verringert und seine Aufspaltung in Teilsysteme erleichtert, so daß die anfänglich festgestellte Diskrepanz eine natürliche Auflösung findet.

### 3. Die Redoxpotentiale von Chinonen

Für qualitative Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften der Chinone ist vorgeschlagen worden, die Chinone durch Dimethide als Modelle zu ersetzen<sup>26</sup>. Die Beziehung zwischen Chinonen und Hydrochinonen kommt dann in Modellsystemen der Art



zum Ausdruck. Die Wärmetönung einer solchen Reaktion, die mit der für die Redoxpotentiale bestimmenden Differenz der freien Enthalpien in erster Näherung identisch ist, enthält außer einem

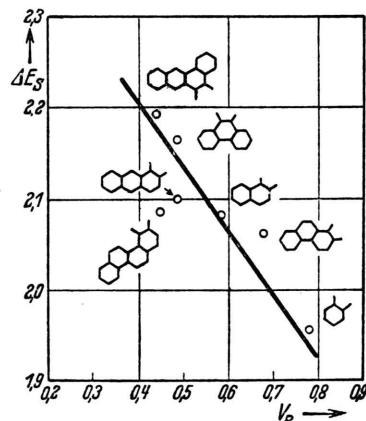


Abb. 2. Sonderanteil der Wärmetönung bei der Hydrierung von Chinondimethid-Modellen als Funktion des Redoxpotentials der zugeordneten Chinone (*o*-Chinone).

von Fall zu Fall konstanten Anteil einen variablen Anteil, der von der Änderung der Sonderanteile  $E_s$  bei der Wasserstoffanlagerung herröhrt.

In den Abb. 2 und 3 sind die  $\Delta E_s$ -Werte für die Wasserstoffanlagerung an verschiedene Dimethid-

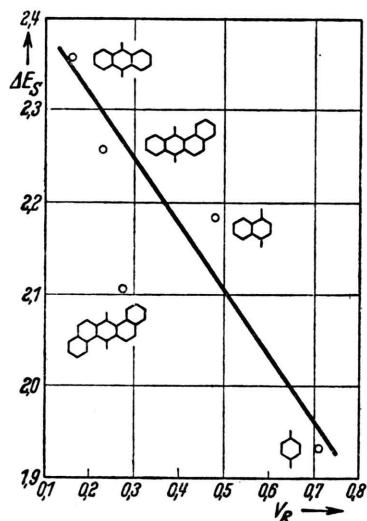


Abb. 3. Sonderanteil der Wärmetönung bei der Hydrierung von Chinondimethid-Modellen als Funktion des Redoxpotentials der zugeordneten Chinone (*p*-Chinone).

modelle von Chinonen gegen die Redoxpotentiale<sup>8</sup> der entsprechenden Chinone<sup>27</sup> aufgetragen. Es ist nicht zu erkennen, daß die Punkte sich jeweils um eine Gerade gruppieren, was zu erwarten wäre, wenn die wirklichen Differenzen der freien Enthalpien für die Redoxreaktion der Chinone gegen die Redoxpotentiale aufgetragen würden. Die Theorie vermag also offenbar die Beziehungen zwischen Struktur und Redoxpotential der Chinone qualitativ darzustellen.

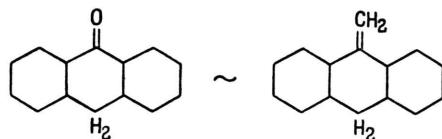
<sup>27</sup> Fieser u. Dietz, J. Amer. chem. Soc. 53, 1128 [1931] und frühere Arbeiten.

 beständig	 beständig	 11%	 unbeständig	 unbekannt
 unbekannt	 unbekannt	 89%	 beständig	 beständig
$\Delta E_s$ 1.414		0.027		0.378

Tab. 3. Sonderanteil der Umlagerungswärmen bei der Anthron-Anthrano-Umlagerung.

#### 4. Die Anthron-Anthrano-Umlagerung

Ahnliche Methidmodelle wie für Chinone können für Moleküle vom Typ des Anthrons eingeführt werden:



Die Wärmetönung der Umlagerungsreaktionen vom Typ der Anthron-Anthrano-Umlagerung (s. Tab. 3) enthält neben einem konstanten Anteil einen von Fall zu Fall variablen Anteil, der von der Änderung des Sonderanteils  $E_s$  herröhrt. In Tab. 3<sup>28</sup> sind bei den verschiedenen Stoffpaaren die  $\Delta E_s$ -Werte für die Umwandlung der entsprechenden Methidmodelle angegeben. Die qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist auch hier sofort zu sehen.

#### Resultate

Die in dieser Abhandlung in sehr kurzer Form zusammengestellten Ergebnisse der Theorie sind offenbar geeignet, eine große Zahl von experimentellen Erfahrungen in ihrem qualitativen Zusammenhang darzustellen. Das ist gerade das, was man von einer mit stark vereinfachenden Annahmen arbeitenden Theorie erwarten kann und was man vom Standpunkt des Chemikers aus auch von der Theorie zunächst nur erwartet.

Die verwendeten  $E_s$ -Werte für Kohlenwasserstoffe sind zum Teil der Zusammenstellung von E. Hückel entnommen, zum Teil sind sie vom Verf. berechnet. Die Werte, die für die Diskussion der Redoxpotentiale notwendig waren, sind vom Verf. zusammen mit den Hrn. G. Fritz und F. E. Ilse berechnet. Die  $E_s$ -Werte für die Acene entstammen einer Arbeit des Verf.<sup>29</sup>. Hr. Heisenberg hat neuerdings die  $E_s$ -Werte für die Acene ebenfalls berechnet und seine Resultate in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

<sup>28</sup> Die experimentellen Daten nach Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941.

<sup>29</sup> Bei der Z. physik. Chem., Abt. B, am 10. Jan. 1944 eingegangen, aber aus zeitbedingten Gründen nicht mehr erschienen.