

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 7. Mitt.:

Die π -Elektronenstruktur einiger cyclischer Acylale und
verwandter Verbindungen

Von

O. E. Polansky und P. Schuster

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Oktober 1963)

Die π -Elektronenstrukturen der cyclischen Acylale verschieden substituierter Methylenmalonsäuren und die weiterer ähnlich gebauter Verbindungen werden beschrieben und diskutiert.

In früheren Arbeiten dieser Reihe^{1, 2} wurde zum ersten Male festgestellt, daß die cyclischen Acylale substituierter Methylenmalonsäuren in wäßrig-organischer Lösung wie einprotonige Säuren titrierbar sind, obgleich diese Verbindungen in der Regel keine aciden Wasserstoffe besitzen. Die Titrierbarkeit dieser Verbindungen wurde auf deren Antibasen- bzw. *Lewis*-Säurenatur zurückgeführt und diese Anschauungen durch einige MO-Rechnungen gestützt³. Da seither eine Reihe weiterer cyclischer Acylale substituierter Methylenmalonsäuren dargestellt wurde⁴, erschien es wünschenswert, ähnliche MO-Rechnungen für einige der neu hergestellten Verbindungen auszuführen und damit die theoretische Deutung der obenerwähnten Erscheinung auf eine breitere Basis zu stellen.

Wie in früheren Mitteilungen dieser Reihe ausgeführt wurde, hängen die niedrigen pK -Werte der cyclischen Acylale, welche ihre Titration mit NaOH in wäßrig-organischer Lösung ermöglichen, mit deren relativ starrem, nahezu ebenem Bau zusammen^{1, 3}. Es war daher von Inter-

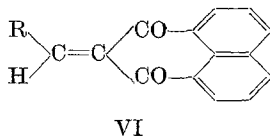
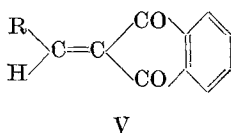
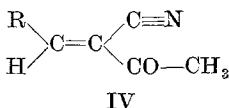
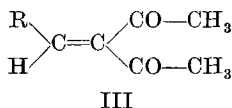
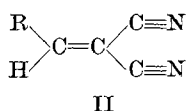
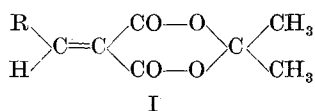
¹ J. Svoboda, J. Derkosch und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

² G. Adametz, J. Svoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **92**, 802 (1961).

³ O. E. Polansky, Mh. Chem. **92**, 820 (1961).

⁴ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 53 (1964).

esse, auch einige andere ähnliche, eben gebaute Systeme in die Rechnung mit einzubeziehen, und wir haben aus diesem Grunde neben der π -Elektronenstruktur der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäure (I bzw. A₁) auch die substituierter Methylenmalonsäuredinitrile (II bzw. A₂), substituierter Methylen-acetylacetone (III bzw. A₃), -cyanacetone (IV bzw. A₄), -indandione-(1,3) (V bzw. A₅) und -perinaphthindandione-(1,3) (VI bzw. A₆) berechnet. Die einzelnen von uns berechneten Verbindungen sind in Tab. 2 angeführt.



Während bei den Strukturen I (A₁), II (A₂), V (A₅) und VI (A₆) mit Sicherheit angenommen werden kann, daß sie eben gebaut sind, trifft dies für die Strukturen III (A₃) und IV (A₄) nicht zu; die bei diesen beiden letztgenannten Strukturen zu erwartenden Abweichungen von der Koplanarität werden wir in einer späteren Mitteilung dieser Reihe im Zusammenhang mit ihren UV-Spektren und ihren pK-Werten diskutieren. Bei der Ausführung derjenigen Rechnungen, deren Ergebnisse wir hier vorlegen, haben wir auch für die Strukturen III (A₃) und IV (A₄) Koplanarität angenommen; der durch diese Idealisierung bedingte Fehler wird ebenfalls später diskutiert werden.

Rechenverfahren

Die π -Elektronenstrukturen wurden nach der einfachen LCAO—MO-(Hückel)-Methode unter Benutzung der elektronischen Rechanlage der Universität Wien mittels eines von G. Derflinger⁵ verfaßten Programms berechnet. Die verwendeten Coulomb- und Resonanzintegrale, welche in Tab. 1 zusammengefaßt sind, haben wir zum Teil der Literatur^{6, 7}

⁵ G. Derflinger, Dissertat. Univ. Wien, 1964.

⁶ B. Pullman und A. Pullman, Results of Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, p. VI, Paris 1960.

⁷ O. E. Polansky und M. Grassberger, Mh. Chem. **94**, 647 (1963).

entnommen, zum Teil in Anlehnung an diese Werte selbst abgeschätzt. Unsere Abschätzungen beziehen sich nur auf die *Coulomb-Integrale*

Tabelle 1. *Coulomb- und Resonanzintegrale*
Coulomb-Integrale

Heteroatom	Funktionelle Gruppe	<i>Coulomb-Integral</i>	Lit.
$\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}$	Ester-, Hydroxy-, heterocycl. O	$\alpha + 2,00 \beta$	⁶
$(\text{CH}_3)\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}$	Methoxy-O	$\alpha + 1,65 \beta$	*
$=\overline{\text{O}}$	Carbonyl-O	$\alpha + 1,20 \beta$	⁶
$\text{—}\overline{\text{N}}<$	Amino-N, Pyrrol-N	$\alpha + 1,00 \beta$	⁶
$(\text{CH}_3)\text{—}\overline{\text{N}}<$	Methyl-amino-N Methyl-pyrrol-N	$\alpha + 0,75 \beta$	*
$\begin{matrix} (\text{CH}_3) \\ (\text{CH}_3) \end{matrix} \text{>}\overline{\text{N}}\text{—}$	Dimethyl-amino-N	$\alpha + 0,60 \beta$	*
$\text{—}\overline{\text{N}}=$	Pyridin-N	$\alpha + 0,40 \beta$	⁶
$\equiv\text{N} $	Nitril-N	$\alpha + 0,30 \beta$	⁷
$\text{—C}\equiv$	Nitril-C	$\alpha + 0,05 \beta$	⁷

Resonanzintegrale

Bindung	Resonanzintegral	Lit.
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C—}\overline{\text{O}}\text{—} & \end{matrix}$	$0,9 \beta$	⁶
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C—}\overline{\text{O}}\text{—}(\text{CH}_3) & \end{matrix}$	$0,9 \beta$	*
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C}=\overline{\text{O}} & \end{matrix}$	$2,0 \beta$	⁶
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C—}\overline{\text{N}} < & \end{matrix}$	$0,9 \beta$	⁶
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C—}\overline{\text{N}} < (\text{CH}_3) & \end{matrix}$	$0,9 \beta$	*
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C—}\overline{\text{N}} < \begin{matrix} (\text{CH}_3) \\ (\text{CH}_3) \end{matrix} & \end{matrix}$	$0,9 \beta$	*
$\begin{matrix} & & \\ & \diagup & \\ & \text{C}=\overline{\text{N}}\text{—} & \end{matrix}$	$1,0 \beta$	⁶
$\text{—C}\equiv\text{N} $	$1,5 \beta$	⁷

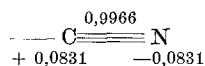
* Eigene Abschätzung (siehe Text).

methylierter Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome und die Resonanzintegrale der entsprechenden C—O- bzw. C—N-Einfachbindungen.

Wie einer von uns (O. E. P.) vor einiger Zeit zeigte⁸, kann der induktive Effekt von Methylgruppen in aromatischen Systemen im Rahmen der *Hückel*-Methode dadurch berücksichtigt werden, daß man für dasjenige C-Atom des aromatischen Systems, an welches die Methylgruppe direkt gebunden ist, das *Coulomb*-Integral mit $\alpha - 0,15 \beta$ ansetzt (hierin bedeuten α das *Coulomb*-Integral eines C-Atoms, β das Resonanzintegral einer C—C-Bindung im aromatischen System), die Resonanzintegrale der Bindungen mit diesem C-Atom aber ungeändert läßt. Wir haben diese Erfahrung auf unseren Fall sinngemäß übertragen. Entsprechend den größeren Elektronegativitäten von N und O haben wir die durch eine Methylgruppe bewirkte Erhöhung des *Coulomb*-Integrals eines N-Atoms mit $-0,25 \beta$, die durch eine Methylgruppe bewirkte Erhöhung des *Coulomb*-Integrals eines O-Atoms mit $-0,35 \beta$ in Rechnung gestellt. Im Falle eines zweifach methylierten Stickstoffatoms war noch zu berücksichtigen, daß sich die beiden Methylgruppen in der Ladungsabgabe gegenseitig behindern, da jede für sich die Elektronegativität des N-Atoms erniedrigt, so daß in diesem Falle die Erhöhung des *Coulomb*-Integrals des N-Atoms um $-0,20 \beta$ je Methylgruppe sinnvoll erscheint. Die Resonanzintegrale blieben unverändert.

Ergebnisse und Diskussion

Einen Teil unserer Rechenergebnisse, nämlich die π -Elektronen-Nettoladungen q_i und die π -Bindungsordnungen p_{ij} , haben wir in Tab. 2 in der für die tabellarische Wiedergabe von Moleküldiagrammen beschriebenen Form⁹ zusammengefaßt. Die Bezifferung der Atome (i, j, \dots) in den Strukturen A₁ bis A₆ bzw. in den Substituenten R₁ bis R₁₂ geht aus Abb. 1 bzw. Abb. 2 hervor. Bei den Verbindungen R_i—A₂ und R_i—A₄, welche zwei bzw. eine Nitrilgruppe enthalten, wurde das zweite π -Elektronenpaar der Nitrilgruppen, welches zu den dargestellten π -Elektronensystem orthogonal ist, nicht berücksichtigt. Seine Ladungsverteilung und sein Beitrag zur Bindungsordnung sind:



Wie der Tab. 2 entnommen werden kann, ist die positive π -Elektronen-Nettoladung an dem für die Antibasenreaktion verantwortlichen C-Atom 1

⁸ O. E. Polansky, Mh. Chem. **94**, 43 (1963).

⁹ O. E. Polansky, Mh. Chem. **94**, 1247 (1963).

der Strukturen A in der Hauptsache von der Elektronenakzeptor-stärke dieser Strukturen A bestimmt; der Einfluß der Substituenten R — wir haben nur Verbindungen mit solchen Substituenten R berechnet, die Elektronendonator-eigenschaften besitzen — ist von geringerer Wirkung und hängt außer von R selbst auch noch von A ab. Vergleicht man die

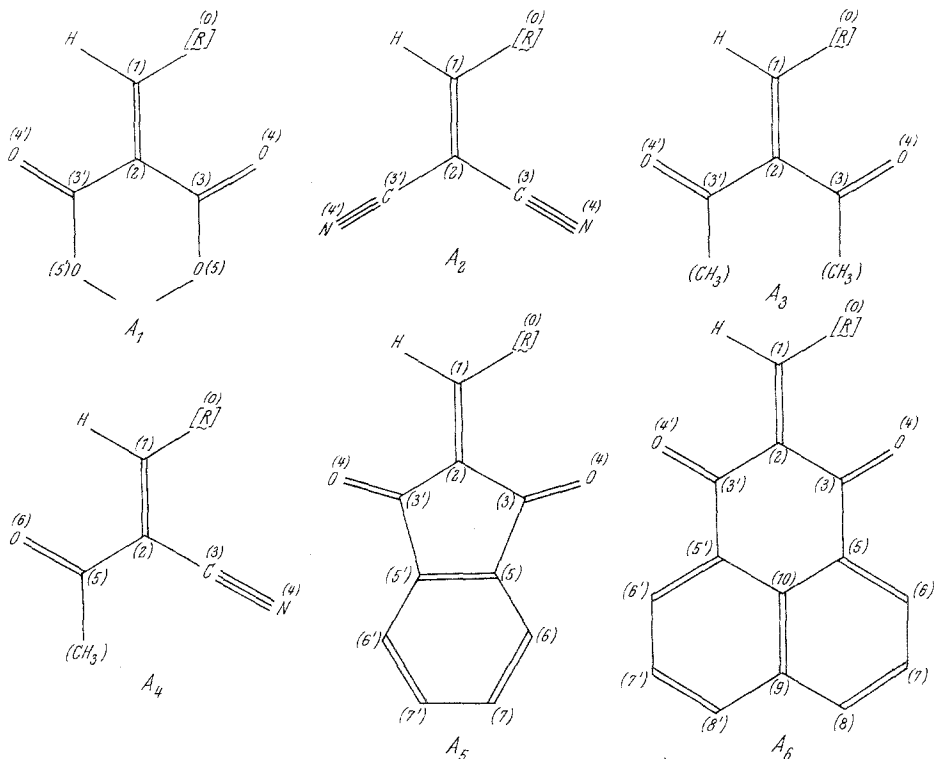


Abb. 1. Bezifferung der Atome in den Strukturen A₁ bis A₆.

π -Elektronenstrukturen der einfachen Methylenverbindungen ($R = H$) mit den entsprechenden Benzalverbindungen ($R = C_6H_5$), findet man, daß in den letzteren die positive π -Elektronen-Nettoladung am C-Atom 1 der Strukturen A um den in Tab. 3 angeführten Betrag Δq_1 abnimmt; gleichzeitig nimmt die negative Ladung des Restes der Struktur A dem absoluten Wert nach um den ebenfalls in Tab. 3 angegebenen Betrag $\Delta q_{A-\text{Rest}}$ zu. Wie der Vergleich der Ladungsänderungen bei den Strukturen A₂, A₃ und A₄ zeigt, scheinen sich diese ziemlich additiv aus den Beiträgen einzelner Gruppen aufzubauen; jedenfalls bewirkt der Ersatz einer $-C \equiv N$ -Gruppe durch eine $-CO-CH_3$ -Gruppe in A eine Änderung des Δq_1 um etwa $-0,011$ und eine Änderung des $\Delta q_{A-\text{Rest}}$ um etwa $-0,014$ Elementarladungen.

Tabelle 2.
 π -Elektronen-Nettoladungen

Verbindung	π -Elektronen- struktur des Teiles	π -Elektronen-Nettoladungen $q_i \cdot 10^4$									
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8	q_9	q_{10}
H-A ₁	A ₁	+ 1868	— 0593	+ 2509	— 3884	+ 0737	—	—	—	—	—
R ₁ -A ₁	R ₁	— 0081	+ 0314	— 0007	+ 0284	—	—	—	—	—	—
R ₁ -A ₁	A ₁	+ 1540	— 0840	+ 2460	— 3949	+ 0729	—	—	—	—	—
R ₂ -A ₁	R ₂	— 0425	+ 0360	— 0529	+ 0904	+ 1065	—	—	—	—	—
R ₂ -A ₁	A ₁	+ 1534	— 1090	+ 2446	— 3996	+ 0726	—	—	—	—	—
R ₃ -A ₁	R ₃	— 0377	+ 0358	— 0471	+ 0895	+ 0843	—	—	—	—	—
R ₃ -A ₁	A ₁	+ 1540	— 1050	+ 2448	— 3988	+ 0727	—	—	—	—	—
R ₄ -A ₁	R ₄	— 0708	+ 0331	— 0790	+ 0726	+ 2665	—	—	—	—	—
R ₄ -A ₁	A ₁	+ 1433	— 1377	+ 2422	— 4054	+ 0722	—	—	—	—	—
A ₁ -R ₅ -A ₁	R ₅	+ 0132	+ 0275	+ 0275	+ 0132	—	—	—	—	—	—
A ₁ -R ₅ -A ₁	A ₁	+ 1486	— 0701	+ 2461	— 3928	+ 0731	—	—	—	—	—
R ₆ A ₁	R ₆	— 0524	+ 0309	— 0389	+ 0329	— 0578	+ 0973	+ 1102	—	—	—
R ₆ A ₁	A ₁	+ 1555	— 1118	+ 2445	— 4000	+ 0726	—	—	—	—	—
R ₇ A ₁	R ₇	— 0107	+ 0687	— 0046	+ 0875	— 1568	+ 0976	—	—	—	—
R ₇ A ₁	A ₁	+ 1548	— 0845	+ 2460	— 3950	+ 0729	—	—	—	—	—
R ₈ A ₁	R ₈	— 0304	+ 2404	+ 0697	— 0943	— 0153	—	—	—	—	—
R ₈ A ₁	A ₁	+ 1359	— 1275	+ 2423	— 4038	+ 0722	—	—	—	—	—
R ₉ A ₁	R ₉	— 0680	+ 4363	+ 0028	— 1221	— 0664	—	—	—	—	—
R ₉ A ₁	A ₁	+ 1435	— 1420	+ 2420	— 4062	+ 0721	—	—	—	—	—

R ₁₀ A ₁	R ₁₀	1303	+ 0875	+ 4199	— 0096	— 0325	— 0240	— 0329	— 0174	— 0513	—
A ₁	A ₁	+ 1526	— 1668	+ 2410	— 4104	+ 0718	—	—	—	—	—
R ₁₁ A ₁	R ₁₁	— 0214	+ 0979	— 0029	+ 0222	— 0003	+ 0211	—	—	—	—
A ₁	A ₁	+ 1345	— 1043	+ 2429	— 3997	+ 0724	—	—	—	—	—
R ₁₂ A ₁	R ₁₂	— 0124	+ 1147	—	—	—	—	—	—	—	—
A ₁	A ₁	+ 1467	— 0910	+ 2449	— 3966	+ 0728	—	—	—	—	—
HA ₂	A ₂	+ 0804	— 0166	+ 0718	— 1037	—	—	—	—	—	—
R ₁ A ₂	R ₁	— 0030	+ 0144	— 0003	+ 0132	—	—	—	—	—	—
A ₂	A ₂	+ 0672	— 0256	+ 0697	— 1097	—	—	—	—	—	—
R ₄ A ₂	R ₄	— 0654	+ 0200	— 0797	+ 0630	+ 2563	—	—	—	—	—
A ₂	A ₂	+ 0698	— 0772	+ 0688	— 1324	—	—	—	—	—	—
HA ₃	A ₃	+ 2003	— 0583	+ 2526	— 3236	—	—	—	—	—	—
R ₁ A ₃	R ₁	— 0083	+ 0340	— 0007	+ 0309	—	—	—	—	—	—
A ₃	A ₃	+ 1648	— 0833	+ 2469	— 3322	—	—	—	—	—	—
HA ₄	A ₄	+ 1396	— 0368	+ 0731	— 1080	+ 2526	— 3206	—	—	—	—
R ₁ A ₄	R ₁	— 0056	+ 0242	— 0005	+ 0221	—	—	—	—	—	—
A ₄	A ₄	+ 1156	— 0537	+ 0714	— 1165	+ 2470	— 3277	—	—	—	—
HA ₅	A ₅	+ 1772	— 0543	+ 2263	— 3403	+ 0015	+ 0299	+ 0211	—	—	—
R ₁ A ₅	R ₁	— 0076	+ 0301	— 0006	+ 0273	—	—	—	—	—	—
A ₅	A ₅	+ 1466	— 0774	+ 2218	— 3468	+ 0012	+ 0292	+ 0207	—	—	—
HA ₆	A ₆	+ 1917	— 0526	+ 2211	— 3573	— 0329	+ 0508	— 0040	+ 0396	— 0006	+ 0268
R ₁ A ₆	R ₁	— 0077	+ 0330	— 0007	+ 0301	—	—	—	—	—	—
A ₆	A ₆	+ 1584	— 0759	+ 2158	— 3660	+ 0326	+ 0504	— 0041	+ 0393	— 0006	+ 0251

π -Bindungsordnungen

Verbindung	π -Elektronen- struktur des Teiles	p_{01}	p_{12}	p_{23}	p_{34}	π -Bindungsordnungen $p_{ij} \cdot 10^4$					p_{39}	
						p_{45}	p_{56}	p_{67}	p_{78}	p_{89}		
H—A ₁	A ₁	—	8902	3113	8551	—	—	—	—	—	p_{38} 3000	—
R ₁ —A ₁	R ₁	4367	5995	6817	6561	—	—	—	—	—	—	—
	A ₁	4367	7959	3283	8483	—	—	—	—	—	p_{38} 2979	—
R ₂ —A ₁	R ₂	4535	5885	6974	6145	3337	—	—	—	—	—	—
	A ₁	4535	7832	3347	8456	—	—	—	—	—	p_{38} 2971	—
R ₃ —A ₁	R ₃	4503	5908	6942	6222	2981	—	—	—	—	—	—
	A ₁	4503	7857	3336	8461	—	—	—	—	—	p_{38} 2973	—
R ₄ —A ₁	R ₄	4785	5707	7197	5669	5060	—	—	—	—	—	—
	A ₁	4785	7621	3433	8418	—	—	—	—	—	p_{38} 2961	—
A ₁ —R ₅ —A ₁	R ₅	4422	5890	7991	5890	—	—	—	—	—	—	—
	A ₁	4422	7932	3263	8492	—	—	—	—	—	p_{38} 2980	—
R ₆ —A ₁	R ₆	4586	5861	6864	6438	6731	6350	3407	—	—	p_{38} 3407	—
	A ₁	4586	7813	3354	8453	—	—	—	—	—	p_{38} 2971	—
R ₇ —A ₁	R ₇	4367	5982	6806	6579	6476	6734	—	—	—	p_{38} 6013	—
	A ₁	4367	7960	3284	8483	—	—	—	—	—	p_{38} 2979	—
R ₈ —A ₁	R ₈	4985	3662	4376	7575	5969	—	—	—	—	p_{38} 6840	—
	A ₁	4985	7573	3421	8423	—	—	—	—	—	p_{38} 2962	—
R ₉ —A ₁	R ₉	4936	4619	5674	7012	6365	—	—	—	—	p_{38} 6397	—
	A ₁	4936	7575	3446	8413	—	—	—	—	—	p_{38} 2960	—

R ₁₀ —A ₁	R ₁₀	4991	6571	5724	4289	6009	6963	6298	6988	5924	p_{35} 4454	p_{35} 5596	—
	A ₁	4991	7505	3499	8392	—	—	—	—	—	p_{35} 2954	—	—
R ₁₁ —A ₁	R ₁₁	5226	7751	4466	5952	6831	6549	—	—	—	—	—	—
	A ₁	5226	7532	3884	8440	—	—	—	—	—	p_{35} 2965	—	—
R ₁₂ —A ₁	R ₁₂	4840	8711	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A ₁	4840	7772	3323	8467	—	—	—	—	—	p_{35} 2973	—	—
HA ₂	A ₂	—	8665	3514	9297	—	—	—	—	—	—	—	—
R ₁ A ₂	R ₁	4418	5979	6821	6558	—	—	—	—	—	—	—	—
	A ₂	4418	7759	3686	9210	—	—	—	—	—	—	—	—
R ₄ A ₂	R ₄	4731	5738	7151	5709	4957	—	—	—	—	—	—	—
	A ₂	4731	7519	3776	9153	—	—	—	—	—	—	—	—
HA ₃	A ₃	—	8794	3260	8992	—	—	—	—	—	—	—	—
R ₁ A ₃	R ₁	4404	5981	6821	6558	—	—	—	—	—	—	—	—
	A ₃	4404	7842	3447	8909	—	—	—	—	—	—	—	—
HA ₄	A ₄	—	8740	3556	9284	—	9009	—	—	—	p_{35} 3203	—	—
R ₁ A ₄	R ₁	4406	5983	6820	6559	—	—	—	—	—	—	—	—
	A ₄	4406	7816	3737	9192	—	8933	—	—	—	p_{35} 3370	—	—
HA ₅	A ₅	—	8919	3076	8580	—	6449	6649	—	—	p_{35} 2906	p_{35} 6023	p_{37} 6616
R ₁ A ₅	R ₁	4363	5997	6817	6562	—	—	—	—	—	—	p_{35} 6026	p_{37} 6621
	A ₅	4363	7978	3242	8515	—	6458	6643	—	—	p_{35} 2885	—	—
HA ₆	A ₆	—	8832	3157	8460	—	6809	6151	7171	5527	p_{35} 3123	p_{35} 5341	p_{37} 5243
R ₁ A ₆	R ₁	4397	5983	6821	6558	—	—	—	—	—	—	—	—
	A ₆	4397	7879	3339	8381	—	6810	6151	7172	5527	p_{35} 3120	p_{35} 5342	p_{37} 5242

Die Größe der positiven π -Elektronen-Nettoladung am C-Atom 1 der Strukturen A (q_1) sollte, von sterischen Effekten abgesehen, der Anfälligkeit des Moleküls gegenüber nucleophilen Angriffen entsprechen. Die

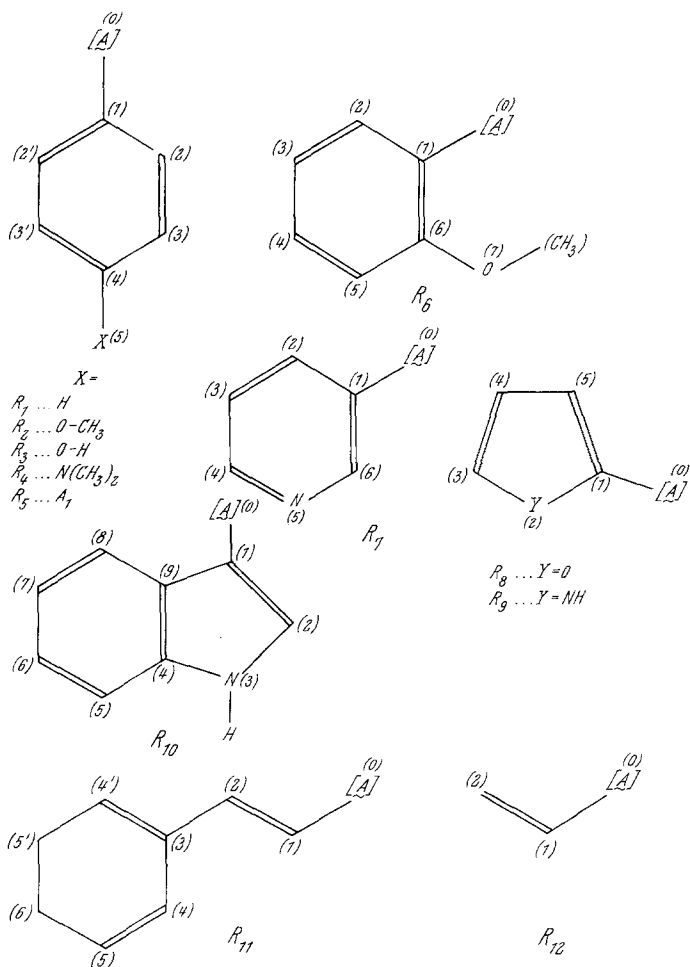


Abb. 2. Bezifferung der Atome in den Substituenten R_1 bis R_{12}

kleinsten positiven q_1 weisen die Methylen-malondinitrile (A_2) auf, dann folgen die Methylen-cyan-acetone (A_4), Methylen-indandione-(1,3) (A_5) und hierauf die cyclischen Acylale (A_1). Die höchsten Werte für q_1 fanden wir bei den Methylen-acetylacetonen (A_3). Bei den cyclischen Acylalen der Butadien-(1,3)-dicarbonsäuren-(1,1) (diese Strukturen sind durch die Kombinationen $R_{11}-A_1$ bzw. $R_{12}-A_1$ gegeben) ist die positive Ladung am C-Atom 2 im Substituenten R geringer als am C-Atom 1 der

Struktur A; nucleophile Angriffe sollten daher bevorzugt am C-Atom 1 der Struktur A erfolgen.

Tabelle 3. Ladungsänderungen, die beim Übergang von $H-A$ zu C_6H_5-A auftreten

	Δq_1	$q_{A\text{-Rest}}$		$\Delta q_{A\text{-Rest}}$
		R = H	R = C_6H_5	
A ₁	— 0,0328	— 0,1868	— 0,2260	— 0,0392
A ₂	— 0,0132	— 0,0804	— 0,1056	— 0,0252
A ₃	— 0,0355	— 0,2003	— 0,2539	— 0,0536
A ₄	— 0,0240	— 0,1396	— 0,1795	— 0,0399
A ₅	— 0,0326	— 0,1772	— 0,2252	— 0,0480
A ₆	— 0,0333	— 0,1917	— 0,2458	— 0,0541

Die π -Elektronenstruktur der cyclischen Acylale para-substituierter Benzalmalonsäuren (diese Strukturen sind durch die Kombinationen R_2-A_1 , R_3-A_1 , R_4-A_1 gegeben) und heterocyclisch substituierter Methylenmalonsäuren (R_7-A_1 , R_8-A_1 , R_9-A_1 und $R_{10}-A_1$) sind durch eine relativ hohe Ladungstrennung gekennzeichnet. Die positive Ladung ist weitgehend am Heteroatom des Substituenten R lokalisiert, während sich die negative Ladung über das ganze Acylalsystem A_1 verteilt. Mit dieser Ladungstrennung ist stets eine Abnahme der positiven π -Elektronen-Nettoladung am C-Atom 1 der Struktur A_1 verbunden. Die Reaktivität dieser, im allgemeinen stark gefärbten Acylale sollte gegenüber nucleophilen Reagentien (Basen) also merklich geringer sein als die des cyclischen Acylals der Benzalmalonsäure (R_1-A_1).

Die von uns berechneten Daten sind erst zum Teil experimentell überprüft. Bisher stimmen unsere experimentellen Ergebnisse mit dem auf Grund der Rechnungen zu erwartenden Verhalten ganz gut überein, lediglich bei den Methylen-acetylacetonen (A_3) zeigen sich größere Diskrepanzen, die vermutlich darauf zurückzuführen sind, daß durch die Annahme eines koplanaren Baues dieser Verbindungen erhebliche Fehler in die Rechnungen eingetragen werden. Wir werden diese und die noch offenen Fragen weiteruntersuchen und zu gegebener Zeit darüber berichten.

Dem Vorstand des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, danken wir für das fördernde Interesse an dieser Arbeit. Dem Vorstand des Statistischen Instituts der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *S. Sagaroff*, danken wir für die Möglichkeit, die elektronische Rechenanlage der Universität Wien benützen zu können. Herrn *G. Derflinger*, Statistisches Institut der Universität Wien, danken wir für die Überlassung des Computerprogramms.