

Cyclobutadien: der Inbegriff eines antiaromatischen Moleküls?

Thomas Bally*

Stichwörter:

Antiaromatizität · Cyclobutadien · Thermochemie

Im Gedenken an Satoru Masamune
(1928–2003)

Kaum ein anderes Molekül hat Chemiker in den letzten 40 Jahren so fasziniert wie Cyclobutadien (CBD). Im Schnitt sind in diesem Zeitraum jedes Jahr 16 Publikationen erschienen, die sich in der einen oder anderen Weise mit der Stammverbindung C_4H_4 auseinandersetzen, während 40 weitere generell mit Cyclobutadienen zu tun haben und sich wahrscheinlich noch viele mehr mit ihren Derivaten und Metallkomplexen beschäftigen. Es gibt keine Anzeichen dafür, dass dieses Interesse erlahmt ist, doch die größte Zahl jährlicher Publikationen in den Jahren 2000 und 2002 erschienen, und *Chemical Reviews* hat in den letzten fünf Jahren zwei vollständige Ausgaben den Themen Aromatizität/Antiaromatizität^[1] und Lokalisierung/Delokalisierung von Elektronen gewidmet,^[2] und damit Themen, die auch im Zentrum der Diskussionen über CBD stehen.

Kürzlich ist es nun der Arbeitsgruppe von Kass zum ersten Mal gelungen, die Bildungsenthalpie von CBD direkt mit angemessener Genauigkeit zu bestimmen.^[3,4] Sie haben damit eine solide Grundlage für die Debatten über die thermochemischen Konsequenzen der Antiaromatizität gelegt. Ich nehme dies zum Anlass für einige Gedanken zu neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet und für Hinweise auf einige Fallstricke in den daraus resultierenden Diskussionen.

Noch immer bestehen einige Mythen über dieses faszinierende Molekül, von denen die meisten mit dem Ausmaß der Delokalisierung seiner π -Elektronen und/oder dem Grad seiner Antiaromatizität zu tun haben. Es wird weithin akzeptiert, dass Benzol mit seinen sechs cyclisch delokalisierten π -Elektronen das Musterbeispiel eines aromatischen Moleküls darstellt. Die berühmte Hückelsche $4n/4n+2$ -Elektronen-Regel verleitet daher oft zum (voreiligen) Schluss, dass CBD mit seinen vier cyclisch delokalisierten π -Elektronen demnach als „Musterbeispiel der Antiaromatizität“ gilt.

Auf den zweiten Blick ist dieser Schluss allerdings weniger zwingend, da in Benzol die beiden Kekulé-Resonanzstrukturen *gleichgewichtig* zur D_{6h} -Gleichgewichtsstruktur beitragen, was bei CBD wegen seiner rechteckigen Struktur mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen offensichtlich nicht der Fall ist. Demnach hat der Begriff „Bindungsdelokalisation“ in Benzol und CBD nicht die gleiche Bedeutung, und einer der Streitpunkte in der andauernden Debatte ist, in welchem Maß dies die Eigenschaften beeinflusst, die mit (Anti-)Aromatizität in Verbindung gebracht werden. Ein weiterer Punkt ist natürlich, wie diese Eigenschaften festgelegt werden sollen (oder wie nicht). Ich werde in der Folge einige Aspekte dieser Debatte aufgreifen und kommentieren.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Kriterien vorgeschlagen, nach denen beurteilt werden sollte, ob ein Molekül aromatisch ist oder nicht. (Es darf daran erinnert werden, dass die Bezeichnung „aromatisch“ weiland mit einem angenehmen Geruch der entsprechenden Substanzen in Verbindung ge-

bracht wurde. Demnach müssten antiaromatische Verbindungen unangenehm riechen.) Es wurde meist angenommen, dass mehrere dieser Kriterien erfüllt sein müssen, damit ein Molekül diese Bezeichnung verdient.

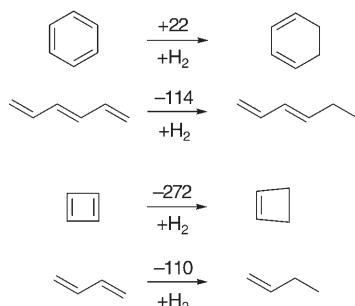
Zwei Typen von Merkmalen sind für aromatische Verbindungen zentral: Hier sind zunächst die magnetischen Eigenschaften zu nennen, insbesondere die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität und ihre Verstärkung, die aromatische Verbindungen von Polyenen unterscheidet. Basierend auf Ideen von Pauling und Lonsdale schlug London 1937 ein Modell vor, das diese Eigenschaften in Zusammenhang mit dem Ringstrom bringt, den ein externes Magnetfeld in einem System von cyclisch delokalisierten π -Elektronen induziert.^[5]

In den letzten Jahren hat sich eine lebhafte Debatte darüber entwickelt, ob und falls ja, in welchem Ausmaß, diese Ringströme zur Ab- oder Entschirmung der Protonen im Umfeld von aromatischen Ringen beitragen,^[6–8] wie sie sich z.B. in 1H -Kernresonanzspektren manifestiert. Im Zentrum dieser Debatte stehen die „kernunabhängigen chemischen Verschiebungen“ (nuclear independent chemical shifts, NICS-Werte),^[9] die an jedem Ort in der Nähe eines (anti)aromatischen Rings berechnet werden können. Dabei wurde klar, dass der ursprüngliche Vorschlag,^[9] NICS-Werte im Zentrum von (anti)aromatischen Ringen zu berechnen, kein brauchbares Maß für den im System der π -Elektronen induzierten Ringstrom liefert. Es scheint aber, dass das Vorzeichen und die Größe der π -Komponente des Tensors für die magnetische Abschirmung (bzw. des NICS-Wertes) ca. 1 Å über dem Ring einen guten

[*] Prof. T. Bally
Chemiedepartement
Universität Fribourg
1700 Fribourg (Schweiz)
E-Mail: thomas.bally@unifr.ch
Homepage:
<http://www-chem.unifr.ch/tb/bally/>

Hinweis auf die Richtung und Größe des Ringstroms geben, und dies sogar für cyclische Systeme, die nur σ -Elektronen enthalten.^[10]

Ich möchte die Aufmerksamkeit aber auf den anderen Typ von Eigenschaften lenken, die für (Anti-)Aromatizität charakteristisch sind, nämlich die thermochemischen und/oder kinetischen (die oft vermischt und verwechselt werden). Klar ist, dass sich Benzol durch eine spezielle thermochemische Stabilität auszeichnet, die sich z. B. darin ausdrückt, dass die Addition von H_2 wie in Schema 1 gezeigt um 22 kJ mol^{-1} *endotherrn* ist, im Gegensatz zum entsprechenden Prozess in Hexatrien, der um ca. 114 kJ mol^{-1} *exotherm* ist (der genaue Wert hängt von der Wahl der Konformeren von Ausgangsverbindung und Produkt ab).



Schema 1. Hydrierwärmen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen in kJ mol^{-1} .^[11]

Da nicht ersichtlich ist, wieso das eine oder das andere bei dieser Hydrierung entstehende Dien destabilisiert sein sollte und da alle involvierten Verbindungen praktisch spannungsfrei sind, muss die Differenz von 136 kJ mol^{-1} mit einer speziellen Stabilität von Benzol (verglichen mit Hexatrien) zusammenhängen. Entsprechend weist die hohe Exothermie der Hydrierung von CBD auf eine spezielle Destabilisierung dieser Verbindung hin (z. B. verglichen mit Butadien).

Solange sich die Diskussion auf diesem halbquantitativen Niveau bewegt, tritt kein Problem auf. Wenn man hingegen versucht, die „(anti)aromatische (De-)Stabilisierungsenergie“ zahlenmäßig genauer zu erfassen, stellt sich unweigerlich die Frage nach einer geeigneten Referenz relativ zu der diese Energie angegeben werden soll, wobei diese Referenz ein reales Molekül oder ein theoretisches Konstrukt sein

kann.^[12] Die umfangreiche Literatur zu dieser Frage wurde mehrmals zusammengefasst und diskutiert.^[13] Ich möchte an dieser Stelle nur auf den zentralen Punkt hinweisen, dass sorgfältig unterschieden werden muss zwischen der Energie, die *insgesamt* gewonnen wird, wenn Doppelbindungen in (lineare oder cyclische) Konjugation gebracht werden, und dem Energiegewinn (oder -verlust), der ausschließlich auf die *cyclische Konjugation* von Doppelbindungen zurückzuführen ist. Die Differenz dieser beiden Energien kann mit dem Begriff „Konjugationsenergie“ erfasst werden; diese berücksichtigt nur die Konjugationseffekte, nicht aber die Effekte infolge der Möglichkeit zur Bildung cyclischer Resonanzstrukturen.

Die insgesamt gewonnene Energie entspricht der „Resonanzenergie“ nach Pauling und Wheland,^[14] und sie ist *immer negativ* (d.h. die Energie wird erniedrigt), unabhängig davon, ob die betrachtete Spezies aromatisch, antiaromatic oder nichtaromatic ist. Die zweite Energie, die positiv oder negativ sein kann, wird meist Dewar-Resonanzenergie genannt.^[15,16] Sie basiert auf dem Befund, dass die Atomisierungs- oder Bildungsenthalpien von Polyenen aus Bindungs-^[15] oder Gruppeninkrementen^[17] zusammengesetzt werden können, die aus experimentellen Daten abgeleitet werden. Mit diesen Inkrementen kann die Energie von (rein hypothetischen) cyclisch konjugierten Polyenen berechnet werden, die die gesamte Konjugationsenergie enthalten, nicht aber den speziellen Beitrag infolge der cyclischen Anordnung der Doppelbindungen, die z. B. im Fall von Benzol die Möglichkeit der Bildung von äquivalenten Resonanzstrukturen eröffnet.

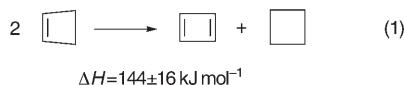
Die Energie, die auf diese Art gewonnen oder verloren wird (d.h. die Dewar-Resonanzenergie) entspricht dann einfach der Differenz zwischen der experimentellen Bildungs- oder Atomisierungsenthalpie und derjenigen der hypothetischen Polyen-Referenzstruktur. Auf der Basis der neuesten Version der Gruppeninkrementen nach Benson^[18] beträgt diese Energiedifferenz für Benzol 87 kJ mol^{-1} . Ich bin überzeugt, dass auf diese Art bestimmte Dewar-Resonanzenergien das beste und transparenteste Maß für aromatische Stabilisierungsenergien von benzoiden Koh-

lenwasserstoffen darstellen. Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen auch meist gut mit denjenigen überein, die – oft auf viel kompliziertere Weise – relativ zu vergleichbaren (experimentellen oder theoretischen) Referenzverbindungen berechnet werden.

Bei Benzol (oder benzoiden Kohlenwasserstoffen) gestaltet sich die Berechnung von Dewar-Resonanzenergien sehr einfach, da diese als einziger nichtadditiver Effekt berücksichtigt werden müssen, weil solche Verbindungen frei von Spannung sind (alle Bindungswinkel sind nahe beim Idealwert von 120° für sp^2 -hybridisierte C-Atome, und die Abstände zwischen nicht gebundenen H-Atomen sind größer als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien).

Bei CBD ist dies aber offensichtlich nicht so: Wenn man die jüngst bestimmte Bildungsenthalpie von CBD ($429 \pm 16\text{ kJ mol}^{-1}$)^[3] mit derjenigen Bildungsenthalpie vergleicht, die man durch eine Addition von vier polyenischen C_d -(H)(C_d)-Gruppeninkrementen erhält (113 kJ mol^{-1}),^[18] so findet man eine enorme Destabilisierungsenergie von $316 \pm 16\text{ kJ mol}^{-1}$. Man sieht sich nun allerdings mit dem Problem konfrontiert, herauszufinden, welcher Teil dieser Energie durch Ringspannung verursacht ist und welcher durch antiaromatische Destabilisierung.

Es ist sehr wichtig, festzuhalten (wie dies auch Kass et al. tun^[3]), dass es *keine unzweideutige Art* gibt, obigen Wert in Komponenten zu zerlegen: Will man z.B. die antiaromatische Destabilisierungsenergie von CBD berechnen, muss man eine Annahme bezüglich seiner Spannungsenergie machen. Eine zunächst vernünftig erscheinende Annahme ist beispielsweise, dass die Spannungsenergie in der Serie Cyclobutan/Cyclobuten/Cyclobutadien linear zunimmt. In diesem Fall ist die antiaromatische Destabilisierungsenergie durch die Enthalpieänderung im Zuge der isodesmischen Reaktion (1) gegeben.^[3]



Obige Annahme sollte allerdings etwas genauer betrachtet werden: Die Tatsache, dass die Spannungsenergie

von Cyclobutan zu Cyclopropan nur um 4 kJ mol^{-1} zunimmt, weist darauf hin, dass der Energieaufwand für die Winkeldeformation (Baeyer-Spannung) nicht alleine für die Spannungsenergie verantwortlich sein kann. Es wurden zwei Erklärungen für dieses Phänomen vorgeschlagen: Die erste lautet, dass die Zunahme der Winkelspannung weitgehend durch eine Zunahme der Stärke der C-H-Bindungen infolge Rehybridisierung der C-Atome kompensiert wird, was zum Schluss führt, dass die Ringspannung von Cyclopropan abnorm niedrig ist, wogegen diejenige von Cyclobutan normal ist.^[19] Die zweite Erklärung gründet auf dem erstmals von Dewar gemachten Vorschlag,^[20] dass auch die cyclische Delokalisation von $4n+2$ oder $4n$ σ -Elektronen in C-C-Bindungen zu aromatischer Stabilisierung bzw. antiaromatischer Destabilisierung führt.^[10] Demnach wäre Cyclopropan durch diese „ σ -Aromatizität“ stabilisiert (die sich auch in den negativen NICS-Werten über der Ringebene manifestiert), wohingegen Cyclobutan durch eine entsprechende „ σ -Antiaromatizität“ destabilisiert wäre (positive NICS-Werte über dem Ring).^[10] Obwohl es schwierig ist, diese Effekte zu quantifizieren, wurden sie als Grund für die geringe Zunahme der Spannungsenergie von Cyclobutan zu Cyclopropan angeführt. Vielleicht müssen beide Effekte in Betracht gezogen werden, um ein vollständiges Bild des Phänomens „Ringspannung“ in den beiden Verbindungen zu erhalten.

Eine zusätzliche Komplikation, auf die Politzer et al. hingewiesen haben,^[21] entsteht dadurch, dass die beiden π -Bindungen in CBD viel näher beieinander liegen als in irgendeiner anderen Verbindung mit mehreren Doppelbindungen. Die Tatsache, dass die C-C-Bindung in CBD (Länge 1.57 Å nach den besten Rechnungen^[22]) um 0.1 Å länger ist als in Butadien, wogegen die C=C-Bindungen in den beiden Verbindungen fast gleich lang sind, ist damit vielleicht ein Ausdruck der Abstoßung zwischen den π -Elektronen. Leider ist auch dieser Effekt schwierig zu quantifizieren, und die ausgeprägte Alternanz der Bindungslängen in CBD kann auch auf starke vibronische Kopplung zwischen dem Grundzustand und dem ers-

ten angeregten Singulettzustand zurückgeführt werden.^[23]

Obige Betrachtungen führen zu zwei Schlüssen: a) „Ringspannung“ ist ein facettenreiches Phänomen, das aus verschiedenen nichtadditiven Effekten zusammengesetzt ist, die von Chemikern postuliert wurden, um diese Erscheinung zu „verstehen“, und es kann nicht einfach auf Winkeldeformation und/oder sterische Abstoßung reduziert werden; b) es ist daher nicht a priori klar, wieso und wie sich die Ringspannung zwischen Cyclobuten und CBD verändert. Es ist beispielsweise unklar, ob die „ σ -Antiaromatizität“ im (gefalteten) Cyclobutan gleich ist wie im (planaren) CBD und wie sie von der Größe der Ringe abhängt. Wenn die „ σ -Antiaromatizität“ tatsächlich einen signifikanten Beitrag zur Ringspannung in CBD leistet, stellt sich zudem die Frage, ob dieser Effekt nun zur Ringspannung oder zur antiaromatischen Destabilisierung gerechnet werden soll.

Es überrascht also nicht, dass die Meinungen darüber, wie stark CBD einzig aufgrund der cyclischen Konjugation seiner vier π -Elektronen destabilisiert ist, sehr divergieren: Schätzungen aus der jüngeren Literatur reichen von 230 kJ mol^{-1} (Denitz et al.^[24]) bis 44 kJ mol^{-1} (Mo und Schleyer^[13]). Wenn die kleinere dieser beiden Zahlen der π -Abstoßung zugeschrieben wird, dann bleibt die Voraussage, dass CBD, trotz seiner enormen totalen Destabilisierungsenergie, thermochemisch gesehen nichtaromatisch ist. Oder wie Schleyer sagt:^[13] „Anstelle der konventionellen Interpretation von CBD als dem antiaromatischen Paradigma sollte dieses Molekül einfach als einmalig angesehen werden“, eine Ansicht, die ich teile.

Welche anderen Eigenschaften könnten mit der Antiaromatizität von CBD verbunden sein? Die vertikale Ionisierungsenergie von CBD ist mit 8.16 eV ^[25] fast 1 eV niedriger als die von Butadien (9.08 eV), wogegen die von Benzol (9.25 eV) um einen ähnlichen Betrag höher ist als die von Hexatrien (8.29 eV , alles vertikale Werte). Dies weist darauf hin, dass das π -HOMO von CBD durch die cyclische Konjugation angehoben, bei Benzol dagegen abgesenkt wird. Natürlich drückt sich dies auch in der π -Gesamtenergie aus, die in CBD gleich ist wie die von zwei Ethy-

len-Molekülen ($4\alpha + 4\beta$ in Hückel-Molekülorbital-Einheiten) und beinahe 0.5β höher als die von Butadien. Umgekehrt ist die π -Energie von Benzol 2β niedriger als die von drei Ethylen-Molekülen (und 1β niedriger als die von Hexatrien). In dieser Perspektive kann die Ionisierungsenergie als Ausdruck der (Anti-)Aromatizität gewertet werden.

Da CBD und Benzol alternierende Kohlenwasserstoffe sind, korreliert die HOMO-LUMO-Energiedifferenz mit der HOMO-Energie (d.h. der Ionisierungsenergie). Daher sollten die Energien der niedrigsten angeregten Singulettzustände in den beiden Verbindungen auch sehr verschieden sein. Leider ist dieser Vergleich schwierig, da sich wegen der Entartung der Grenzorbitale in Benzol dessen angeregte Zustände nicht durch einfache HOMO-LUMO-Anregung beschreiben lassen.^[26] Zudem ist das Absorptionsspektrum von CBD experimentell nicht definitiv gesichert: Eine Bande bei 300 nm ^[27] wurde bisher nie als solche bestätigt, aber die Tatsache, dass CBD mit Licht von $350\text{--}420 \text{ nm}$ zu Acetylen gespalten werden kann,^[28] beweist, dass CBD in dieser Region absorbieren muss, wenn auch vielleicht zu schwach zur Bildung einer messbaren Bande.

Wir müssen uns daher auf Rechnungen an angeregten Zuständen stützen, von denen sich erstaunlicherweise in der Literatur nur sehr wenige finden.^[29] Gemäß diesen Rechnungen hat rechteckiges CBD zwei dipolverbotene Übergänge im nahen UV-Bereich, die der Anregung von einem ($1^1\text{A}_g \rightarrow 1^1\text{B}_{1g}$) bzw. zwei Elektronen ($1^1\text{A}_g \rightarrow 2^1\text{A}_g$) vom HOMO ins LUMO entsprechen. Die kürzlich publizierten Coupled-Cluster-Rechnungen von Levchenko und Krylov sagen diese beiden Übergänge (vertikal) bei 360 und 285 nm voraus. Nach unseren eigenen CASPT2-Rechnungen^[30] liegt der erste erlaubte Übergang ($1^1\text{A}_g \rightarrow 1^1\text{B}_{3u}$) bei über 7 eV ($< 180 \text{ nm}$), d.h. im Vakuum-UV-Bereich. Demnach muss die beobachtete Spaltung von CBD auf HOMO-LUMO-Anregung zurückzuführen sein, die tatsächlich bei ca. 1.5 eV tieferer Energie eintritt als in Benzol.

Schließlich bleibt die Frage der Geschwindigkeit und der Aktivierungsbarriere für die Automerisierung der zwei

rechteckigen Strukturen von CBD. Experimentelle Untersuchungen haben bisher nur grobe Schätzungen dieser Größen geliefert: Aus Abfangreaktionen in Lösung schlossen Whitman und Carpenter, dass die Aktivierungsenergie zwischen 6.7 und 40 kJ mol⁻¹ liegen müsse,^[31] während Orendt et al. aus IR- und NMR-spektroskopischen Messungen in Edelgasmatrizen folgerten, dass die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung bei 25 K höher als 10³ sein müsse,^[32] was auf eine freie Aktivierungsenergie von < 4 kJ mol⁻¹ hinweisen würde. Die besten Ab-initio-Rechnungen liefern hingegen Werte zwischen 27 und 32 kJ mol⁻¹ für die Aktivierungsenthalpie.^[33,34] Diese Fakten können nur in Einklang gebracht werden, wenn man annimmt, dass die beteiligten C- und H-Atome zwischen den beiden Gleichgewichtslagen tunneln. 1983 hat Carpenter genau diese Annahme gemacht, um die aus seinen Experimenten abgeleitete, stark negative Aktivierungsentropie der Automerisierung zu erklären,^[31] und er schloss, dass der Tunnelmechanismus bei Temperaturen unter 0°C dominiert.^[35] Obwohl dieser Vorschlag bei seiner Publikation sehr skeptisch aufgenommen wurde, hat ihn bisher niemand widerlegt.

Cyclobutadien wird die Chemiker also weiterhin beschäftigen und wird auch in Zukunft als Prüfstein und Testsystem für theoretische Modelle dienen, die aufgestellt werden, um die oft ambivalenten Erscheinungsformen aromatischer und antiaromatischer Moleküle zu verstehen. Jetzt, wo wir über einen fundierten Wert für die Bildungsenthalpie von CBD verfügen, stehen die Spekulationen über die Beiträge verschiedener Effekte zu seiner Destabilisierung zumindest auf solidem Grund.

Ich schulde Prof. Barry Carpenter (Cornell University, jetzt University of Cardiff) und Prof. Josef Michl (University of Colorado, Boulder) großen Dank für ihre kritische Lektüre dieses Manuskripts.

Online veröffentlicht am 20. September 2006

-
- [1] *Chem. Rev.* **2001**, *101*(5), 1115.
 - [2] *Chem. Rev.* **2005**, *105*(10), 3433.
 - [3] A. Fattahi, L. Liz, Z. Tian, S. R. Kass, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4984.
 - [4] Die Bildungsenthalpie von Cyclobutadien wurde bereits früher aus der Wärme abgeleitet, die bei der Photodissociation einer polycyclischen Cyclobutadien-Vorstufe frei wird (siehe Lit. [24]). Infolge verschiedener Annahmen über die thermochemischen Eigenschaften dieser Verbindung und der Nebenprodukte lieferte die daraus resultierende Abschätzung von $\Delta_f H^\circ(\text{CBD}) = 477 \pm 46 \text{ kJ mol}^{-1}$ jedoch einen zu hohen Wert.
 - [5] F. C. London, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 837.
 - [6] C. S. Wannere, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 605.
 - [7] R. Viglione, R. Zanasi, P. Lazzaretti, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2265.
 - [8] A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 883.
 - [9] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
 - [10] D. Moran, M. Manoharan, T. Heine, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 23.
 - [11] Basierend auf Bildungsenthalpien aus H. Y. Afeefy, J. F. Lieberman, S. E. Stein in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69* (Hrsg.: P. J. Lonsstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, **2005** (<http://webbook.nist.gov/chemistry>) und der Bildungsenthalpie von Cyclobutadien aus der jüngsten Arbeit von Fattahi et al.^[3]
 - [12] Ungeachtet wiederholter und andauernder gegenteiliger Behauptungen, vor allem von Theoretikern, ist es unmöglich, (Anti-)Aromatizität „absolut“, d.h. ohne Bezug auf eine nichtaromatische Referenz, zu „messen“.
 - [13] Y. Mo, P. von R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2009; zit. Lit.
 - [14] L. C. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 362.
 - [15] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 789.
 - [16] L. J. Schaad, B. A. Hess, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1465.
 - [17] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1976**.
 - [18] E. S. Domalski, E. S. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*, 1963.
 - [19] R. D. Bach, O. Dmitrenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4444. Rechnungen zu-
 - folge ist die Stärke der C-H-Bindungen (d.h. ihre Dissoziationsenthalpie) in Cyclopropan ca. 36 kJ mol⁻¹ höher als in Cyclobutan. Da die Spannungsenergien der beiden Verbindungen sehr ähnlich sind, muss die Zunahme an Winkelspannung bei Verkleinerung der C-C-C-Bindungswinkel von 90 auf 60° demnach ca. 70 kJ mol⁻¹ pro CH₂-Gruppe betragen, d.h., die Winkelspannung müsste in Cyclopropan über 200 kJ mol⁻¹ höher sein als in Cyclobutan! Dies zeigt einmal mehr, dass das Auftrennen von nichtadditiven Effekten eine delikate Angelegenheit ist.
 - [20] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 669.
 - [21] P. Politzer, M. E. Grice, J. S. Murray, J. M. Seminario, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1123.
 - [22] S. V. Levchenko, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 175.
 - [23] S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10843.
 - [24] A. A. Deniz, K. S. Peters, G. J. Snyder, *Science* **1999**, *286*, 1119.
 - [25] D. W. Kohn, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2844.
 - [26] L. Salem, *Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W. Benjamin, New York, **1966**, Kap. 4.
 - [27] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343.
 - [28] B. R. Arnold, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13348.
 - [29] B. R. Arnold, J. Michl, in *Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals* (Hrsg.: M. S. Platz), Plenum Press, New York, **1990**, S. 20.
 - [30] H. Aboulfadl, T. Bally, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [31] D. W. Whitman, B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6473.
 - [32] A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K. D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648.
 - [33] A. Balkova, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8972.
 - [34] S. V. Levchenko, T. Wang, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224106.
 - [35] B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1700.