

Günter Häfelinger

MO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für Hetero- $\pi$ -Systeme, I

## $\pi$ -Systeme mit CN-Bindungen

Aus dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. März 1970)

Mit Hilfe einer für ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhaltenen HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung werden für CN-Hetero- $\pi$ -Bindungssysteme die empirischen Resonanzintegral-Heteroparameter  $k_{C=N}$  und  $k_{C-N}$  zu 1.10 bzw. 1.00 bestimmt. Die mit diesen Parametern berechneten HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen ergeben mit experimentellen Bindungsabständen, die mit einer Standardabweichung von höchstens 0.015 Å bestimmt wurden, eine lineare Beziehung, deren Gleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu

$$R_{rs}^{HMO} [\text{Å}] = 1.474 - 0.225 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.019 Å und einem Korrelationskoeffizienten von 0.865 für 114 Punkte bestimmt wurde. Für PPP-SCF- $\pi$ -Bindungsordnungen beträgt die Ausgleichsgerade

$$R_{rs}^{PPP} [\text{Å}] = 1.443 - 0.167 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.022 Å und einem Korrelationskoeffizienten von 0.801 für 168 Werte.

### MO- $\pi$ -Bond Order-Bond Lengths Relations for Hetero- $\pi$ -Systems, I $\pi$ -Systems with CN-Bonds

A HMO- $\pi$ -bond order-bond lengths relation obtained for unsaturated hydrocarbons allows the empirical determination of the HMO resonance integral parameters for CN- $\pi$ -bonds as  $k_{C=N} = 1.10$  and  $k_{C-N} = 1.00$ . HMO- $\pi$ -Bond orders calculated with these parameters give a linear relation with bond lengths determined experimentally with a standard deviation of less than 0.015 Å. The equation determined by linear least squares methods is

$$R_{rs}^{HMO} [\text{Å}] = 1.474 - 0.225 p_{rs}$$

with a standard deviation of 0.019 Å and a correlation coefficient of 0.865 for 114 points. For PPP-SCF- $\pi$ -bond orders the least squares equation yields

$$R_{rs}^{PPP} [\text{Å}] = 1.443 - 0.167 p_{rs}$$

with a standard deviation of 0.022 Å and a correlation coefficient of 0.801 for 168 points.

Zwischen der MO- $\pi$ -Bindungsordnung<sup>1)</sup> und dem entsprechenden Bindungsabstand in ungesättigten Verbindungen besteht ein Zusammenhang, der theoretisch begründet

<sup>1)</sup> C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 169, 413 (1939).

ist<sup>1,2)</sup> und durch eine Vielzahl empirischer Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen sowohl für ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>3)</sup> als auch für Hetero- $\pi$ -Systeme bestätigt wurde. Für CN-Bindungen wurden in der Literatur nichtlineare und lineare Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen angegeben.

Die nichtlinearen Beziehungen beruhen auf der Formel von *Coulson*<sup>1)</sup> (1),

$$R_{rs} = S - \frac{S - D}{1 - K \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}}} \quad (1)$$

auf einer parabolischen Beziehung<sup>4,5)</sup> (2)

$$\frac{1}{R_{rs}^2} = E + F \cdot (p_{rs} + 1) \quad (2)$$

oder sind empirisch bestimmt und nicht durch eine Funktion definiert<sup>6,7)</sup>.

Die Anwendung von Formel (1) verlangt die Kenntnis des „reinen“ Einfachbindungsabstandes  $S$ , des „reinen“ Doppelbindungsabstandes  $D$  und eines weiteren Punktes mit bekannter Bindungsordnung und Bindungslänge zur Ermittlung der Konstanten  $K$ . Die in der Literatur angegebenen Parameterwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Parameter für nichtlineare Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen

Einfachbindungsabstand $S$ [Å] $p = 0$	Doppelbindungsabstand $D$ [Å] $p = 1.0$	$K$	Zusatzwert		Parameter in Gleichung (2)		Lit.
			$R_{rs}$ [Å]	$p_{rs}$	$E$	$F$	
1.475	1.28	0.80	1.15	2.0	—	—	8)
1.475	1.28	0.6625	1.183	2.0	—	—	9)
1.474	1.295 *)	0.923	1.157	1.890	—	—	10)
1.470	1.255	0.6196	1.156	2.0	—	—	11)
1.440	1.280 **)	0.891	1.154	1.9804	—	—	12)
1.480	1.275	—	1.135	2.0	0.309	0.157	4)
1.475	1.290	—	1.156	2.0	0.316	0.144	5)
1.435 ***)	1.267	—	1.336	0.600	—	—	6)
1.474	1.274	—	1.157	2.0	—	—	7)

\*) Abstand für  $p = 0.950$ . \*\*) Abstand für  $p = 0.986$ . \*\*\*) Geschätzter  $C_{sp^2} - N_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand.

2) *H. C. Longuet-Higgins* und *L. Salem*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **251**, 172 (1959).

3) Siehe Überblick in: *G. Häfelinger*, Tetrahedron [London] **26**, 2469 (1970).

4) *W. Gordy*, J. chem. Physics **15**, 305 (1947).

5) *H. O. Jenkins*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3168 (1955); Trans. Faraday Soc. **51**, 1042 (1955).

6) *T. H. Goodwin* und *A. L. Porte*, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3595.

7) *A. Lofthus*, Molecular Physics **2**, 367 (1959).

8) *E. G. Cox* und *G. A. Jeffrey*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **207**, 110 (1951).

9) *F. Bertinotti*, *G. Giacomello* und *A. M. Liquori*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 510 (1956).

10) *T. Anno*, *M. Ito*, *R. Shimada*, *A. Sadô* und *W. Mizushima*, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 827 (1959).

11) *E. Bayer* und *G. Häfelinger*, Chem. Ber. **99**, 1689 (1966).

12) *H. P. Figeys* und *P. Dedieu*, Theoret. chim. Acta [Berlin] **9**, 82 (1967).

Diese nichtlinearen Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen umfassen den gesamten Bereich der CN-Bindungen von der Einfach- bis zur Dreifachbindung ohne Berücksichtigung der Hybridisierung der beteiligten Atome. Wie bei den Kohlenwasserstoffen<sup>13,14)</sup> ist es jedoch notwendig, jeweils Bindungen gleicher Hybridisierung zu betrachten. Daher werden hier nur Bindungslängen und  $\pi$ -Bindungsordnungen für  $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Bindungen berücksichtigt. Für diesen Hybridisierungsbereich wurden bisher außer der empirischen nichtlinearen Beziehung von *Goodwin*<sup>6)</sup> nur lineare Beziehungen nach Gleichung (3) angegeben, deren Parameterwerte

$$R_{TS} = A - B \rho_{TS} \quad (3)$$

in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Tab. 2. Parameter für lineare  $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen

$C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand $A$ [Å]	$B$	Doppelbindungsabstand für $p = 1.0$ [Å]	Lit.
1.475	.195	1.28	8)
1.475	.240	1.235	15)
1.40	.12	1.28	16)
1.478	.208	1.270	17)
1.480	.185	1.295	18)
1.451	.180	1.271	19)
1.445	.175	1.270	20)
1.448	.178	1.270	21)
1.438	.180	1.278	22)

## Charakteristische Bindungsabstände

### 1. $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand

Dieser ist wie bei den CC-Bindungen<sup>3)</sup> eine theoretische Größe, die am besten durch Extrapolation aus der Bindungsordnung-Längenbeziehung erhalten wird. Im Gegensatz zu den CC-Bindungen gibt es hier jedoch zwei experimentelle Werte<sup>23)</sup>. Beim *N*-Methyl-acetanilid<sup>24)</sup> (**1**) ist der Benzolring um 90° gegenüber dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs verdreht. Damit kann keine Wechselwirkung zwischen den



13) C. A. Coulson, Volume commémoratif Victor Henri, Desoer, Liège 1948.

14) B. P. Penfold und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 589 (1961).

15) T. Hahn, Z. Kristallogr. **109**, 438 (1957).

16) H. J. Bernstein, J. physic. Chem. **63**, 565 (1959).

17) R. L. Miller, P. G. Lykos und H. N. Schmeising, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4623 (1962).

18) A. Julg und P. Carles, J. Chim. physique **59**, 852 (1962).

19) K. Nishimoto und L. S. Forster, Theoret. chim. Acta [Berlin] **4**, 155 (1966).

20) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. chem. Physics **44**, 759 (1966).

21) M. J. S. Dewar und T. Morita, J. Amer. chem. Soc. **91**, 796 (1969).

22) I. Fischer-Hjalmar und M. Sundbom, Acta chem. scand. **22**, 607 (1968).

23) A. Camerman, Canad. J. Chem. **48**, 179 (1970).

24) B. F. Pedersen, Acta chem. scand. **21**, 1415 (1967).

$\pi$ -Systemen des Benzolrings und der Amidgruppe stattfinden. Beide Atome sind jedoch  $sp^2$ -hybridisiert, so daß der Abstand von  $1.481 \pm 0.027 \text{ \AA}$  den gesuchten Einfachbindungsabstand darstellt. Dieser Wert ist jedoch größer als der  $C_{sp^3}-N_{sp^3}$ -Einfachbindungsabstand<sup>11)</sup> von  $1.470 \pm 0.009 \text{ \AA}$ . Wegen der zunehmenden Bindungsverkürzung mit zunehmendem s-Charakter der Hybridorbitale sollte aber ein kleinerer Wert erwartet werden.

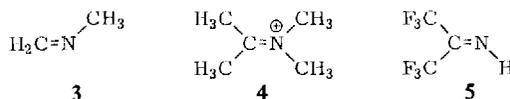
Im *N*-Phenyl-2.4.6-trimethyl-pyridiniumperchlorat<sup>25)</sup> (**2**) wurde der  $C_{sp^2}-N_{sp^2}^{\oplus}$ -Einfachbindungsabstand zu  $1.470 \pm 0.015 \text{ \AA}$  bestimmt. Die Verdrillung zwischen Benzol- und Pyridiniumring beträgt  $83.5^\circ$ , so daß ebenfalls keine Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen auftritt. Die positive Ladung am Stickstoffatom sollte aber eine Bindungsverlängerung bewirken, denn beim Übergang von der  $C_{sp^3}-N_{sp^3}$ -Einfachbindung aliphatischer Amine zur  $C_{sp^3}-N_{sp^3}^{\oplus}$ -Einfachbindung aliphatischer Ammoniumverbindungen wird eine Verlängerung auf  $1.504 \pm 0.006 \text{ \AA}$  beobachtet<sup>11)</sup>. In **2** ist die positive Ladung jedoch über den Ring delokalisiert, so daß die Verlängerung nicht so groß wie bei den Einfachbindungen sein dürfte. Die Werte von **1** und **2** genügen somit nicht zur genauen experimentellen Festlegung des  $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstandes.

## 2. $C_{sp^2}=N_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstand

Für unkonjugierte CN-Doppelbindungen, wie sie z. B. in aliphatischen Iminen vorliegen, sind bisher keine genauen Abstandsbestimmungen durchgeführt worden. Der  $C_{sp^2}=N_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstand ist daher bis heute noch eine theoretische Größe, die ebenfalls durch Extrapolation aus einer Bindungsordnung-Bindungslängen-Berechnung erhalten werden kann. Wie Tab. 1 und 2 zeigen, streuen die aus diesen Beziehungen erhaltenen Werte beträchtlich.

Hier ist zu betonen, daß für Bindungen  $C_{sp^2}=X_{sp^2}$  zwischen Kohlenstoff und einem Heteroatom X die MO- $\pi$ -Bindungsordnung der experimentell bestimmbareren „reinen“ unkonjugierten Doppelbindung immer kleiner als 1.00 ist. Der genaue Wert der  $\pi$ -Bindungsordnung hängt von der Wahl der Heteroatom-Parameter und der Berechnungsmethode (HMO oder PPP-SCF) ab. Der Bindungsabstand, der der  $\pi$ -Bindungsordnung  $p_{\pi s} = 1.00$  entspricht, ist jeweils eine durch Extrapolation zu gewinnende Größe, die nicht dem experimentellen Doppelbindungsabstand entspricht. Dies wurde bei den bisher veröffentlichten Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen nur von *Anno et al.*<sup>10)</sup> und *Figeys* und *Dedieu*<sup>12)</sup> berücksichtigt.

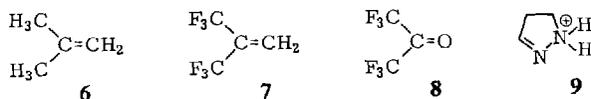
Für das *N*-Methyl-methylenimin<sup>26)</sup> (**3**) wurde mikrowellenspektroskopisch der C=N-Abstand zu  $1.30 \text{ \AA}$  ohne Fehlerangabe bestimmt.



<sup>25)</sup> A. Camerman, L. H. Jensen und A. T. Balaban, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B** 25, 2623 (1969).

<sup>26)</sup> K. V. L. N. Sastry und R. F. Curl, J. chem. Physics **41**, 77 (1964).

Der Wert scheint recht ungenau und zu hoch zu sein, denn beim *N,N*-Dimethylisopropylideniminium-perchlorat<sup>27)</sup> (4) beträgt der Bindungsabstand  $1.302 \pm 0.043 \text{ \AA}$ . Dieser  $C_{sp^2} = N_{sp^2}^{\oplus}$ -Abstand ist aus den auf S. 2905 dargelegten Gründen wahrscheinlich größer als der  $C_{sp^2} = N_{sp^2}$ -Abstand im neutralen Molekül. Außerdem ist ebenfalls der Fehler zu groß für die hier gewünschte Genauigkeit. Beim Hexafluoracetonimin<sup>28)</sup> (5) beträgt der  $C=N$ -Bindungsabstand  $1.291 \pm 0.018 \text{ \AA}$ . Zwei  $CF_3$ -Gruppen bewirken jedoch eine Verlängerung einer benachbarten Doppelbindung. Diese beträgt beim Übergang von Isobutylen<sup>29)</sup> (6) ( $R_{C-C} = 1.331 \text{ \AA}$ ) zum Hexafluorderivat<sup>26)</sup> 7 ( $R_{CC} = 1.365 \text{ \AA}$ )  $0.034 \text{ \AA}$  und beim Übergang vom Aceton<sup>26)</sup> ( $R_{C=O} = 1.210 \text{ \AA}$ )



zum Hexafluoraceton<sup>26)</sup> (8) ( $R_{CO} = 1.246 \text{ \AA}$ )  $0.036 \text{ \AA}$ . Korrigiert man den  $C=N$ -Abstand in 5 um  $0.035 \text{ \AA}$ , so erhält man  $1.256 \pm 0.015 \text{ \AA}$  als wahrscheinliche  $C_{sp^2} = N_{sp^2}$ -Bindungslänge im Acetonimin. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem beim Pyrazolinhydrochlorid<sup>30)</sup> (9) beobachteten  $C=N$ -Bindungsabstand von  $1.255 \pm 0.027 \text{ \AA}$ .

Ein wahrscheinlicher Wert für den  $C_{sp^2} = N_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstand kann auf folgende Weise erhalten werden: In Abbild. 1 sind die in Tab. 3 aufgeführten Abstandswerte für  $C_{sp^3} - X$ -Einfachbindungen ( $X = C, N, O, F$ ) und  $C_{sp^2} = X$ -Doppelbindungen ( $X = C, N, O$ ) gegen einen gleichförmigen Parameter aufgetragen.

Tab. 3.  $CX$ -Einfach- und -Doppelbindungsabstände ( $X = C, N, O, F$ )

Bindung CX	Verbindung	Bindungslänge [Å]	Methode*)	Lit.
$C_{sp^3} - C_{sp^3}$	Propan	$1.526 \pm 0.003$	MW	31)
$C_{sp^3} - N_{sp^3}$	Methylamin	$1.474 \pm 0.005$	MW	32)
$C_{sp^3} - O_{sp^3}$	Methanol	$1.428 \pm 0.003$	MW	33)
$C_{sp^3} - F_{sp^3}$	Methylfluorid	$1.3853 \pm 0.00005$	MW	34)
$C_{sp^2} = C_{sp^2}$	Äthylen	$1.333 \pm 0.002$	ED	35)
$C_{sp^2} = O_{sp^2}$	Formaldehyd	$1.208 \pm 0.003$	MW	36)

\*) Methoden zur Bindungslängenbestimmung: MW = Mikrowellenspektroskopie, ED = Elektronenbeugung.

Die  $C_{sp^3} - X_{sp^3}$ -Einfachbindungsabstände liegen innerhalb ihrer Fehlergrenzen auf einer Geraden. Verbindet man in Analogie dazu die  $C_{sp^2} = X_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstände mit  $X = C$  und  $O$  durch eine Gerade, so erhält man für die  $C_{sp^2} = N_{sp^2}$ -Doppelbindung einen Wert von  $1.270 \pm 0.015 \text{ \AA}$ .

27) L. M. Trefonas, R. L. Flurry, Jr., R. Majeste, E. A. Meyers und R. F. Copeland, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2145 (1966).

28) R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen und S. H. Bauer, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 25**, S 152 (1969).

29) L. S. Bartell und R. A. Bonham, J. chem. Physics **32**, 824 (1960).

30) M. Nardelli und G. Fava, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 214 (1962).

31) D. R. Lide, J. chem. Physics **33**, 1514 (1960).

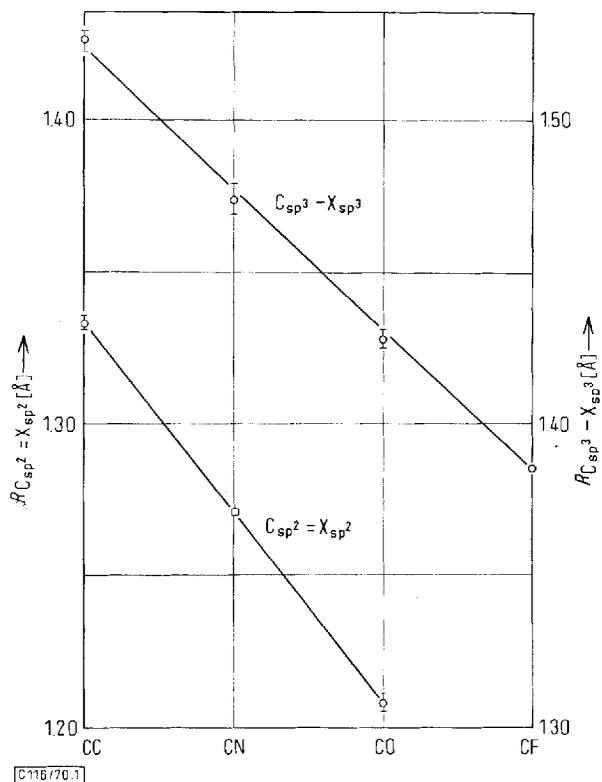
32) T. Nishikawa, J. physic. Soc. Japan **12**, 668 (1957).

33) K. Kimura und M. Kubo, J. chem. Physics **30**, 151 (1959).

34) F. A. Anderson, B. Bak und S. Brodersen, J. chem. Physics **24**, 989 (1956).

35) L. S. Bartell und R. S. Bonham, J. chem. Physics **31**, 400 (1959).

36) K. Takagi und T. Oka, J. physic. Soc. Japan **18**, 1174 (1963).



Abbild. 1. Linearer Zusammenhang zwischen CX-Einfach- und -Doppelbindungsabständen (X = C, N, O, F)

### Wahl der Heteroatomparameter

Im Rahmen der einfachen HMO-Theorie werden Heteroatome X durch eine Änderung der Coulombintegrale (4) und Resonanzintegrale (5) berücksichtigt<sup>37a)</sup>. Für

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (4) \quad \beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC} \quad (5)$$

die Konstanten  $h_X$  und  $k_{CX}$  wurden je nach der berechneten Moleküleigenschaft unterschiedliche Werte angegeben. Eine kleine Auswahl dieser Parameter für CN-Bindungen ist in Tab. 4 zusammengestellt.

In Tab. 5 sind stickstoffhaltige ungesättigte Verbindungen, deren Bindungsabstände mit einer Standardabweichung von höchstens 0.015 Å bestimmt wurden, zusammengestellt. Die HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen wurden mit den von Streitwieser<sup>37b)</sup> vorgeschlagenen Heteroparametern ohne Berücksichtigung der Überlappungsintegrale oder eines induktiven Hilfsparameters berechnet\*).

\*) Die Berechnungen wurden mit dem CDC 3300-Computer des Rechenzentrums der Universität Tübingen mit einem HMO-FORTRAN-Programm von I. Brauman und A. Streitwieser Jr. durchgeführt.

37) A. Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists 1961, J. Wiley & Sons New York a) S. 117ff., b) S. 135, c) S. 97ff., d) S. 119, e) S. 105.

Tab. 4. Heteroatomparameter für CN-Bindungen

$h_{=N-}$	$h_{-N-}$	$h_{=N-}^{\oplus}$	$k_{C=N-}$	$k_{C-N-}$	$k_{C=N-}^{\oplus}$	Verbindungs- klasse	berechnete ex- perimentelle Größe	Lit.
0.5	1.5	2.0	1.0	0.8		allgemein		37b)
0.4	1.0		1.0	0.9		allgemein		38)
0.44	1.19		1.06	1.29		allgemein	NMR *)	12)
0.83	1.47		1.06	1.30		allgemein	UV	39)
0.4			1.25			Pyridine	UV	40)
0.4	1.0	2.0	1.0	0.8	0.7	Heterocyclen	UV	41)
0.38	2.7		1.0	1.0		5- u. 6-Ring- heterocyclen	Dipolmoment	42)
0.8	1.7		1.0	0.7		Heterocyclen	Dipolmoment	43)
0.55	1.9		1.0	0.7		Isoxazole	Dipolmoment	44)
1.0	2.0	2.5	1.0		0.3	subst. Phenole	Dipolmoment	45)
0.8	1.5		1.0	0.8		Syndnone	Reaktivität	46)

\*) Chem. Verschiebungen, Halbstufenreduktionspotentiale.

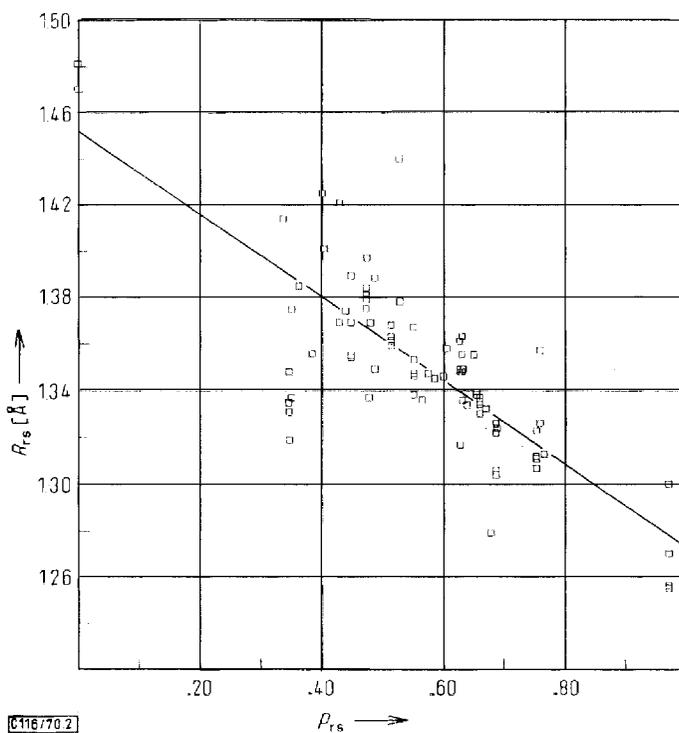
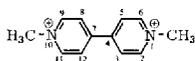
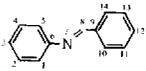


Abbildung 2. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungs-längen-Beziehung (6) für CN-Bindungen, berechnet mit den Heteroatomparametern nach *Streitwieser*

- 38) B. Pullman und A. Pullman, Results of Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals Vol. I, S. VI, Institute Biologique-Physicochimique, Université Paris 1960.
- 39) G. Derflinger und H. Lischka, Mh. Chem. **100**, 1003 (1969).
- 40) K. Hensen und K. P. Messer, Chem. Ber. **102**, 957 (1969).
- 41) A. J. Wohl, Tetrahedron [London] **24**, 6889 (1968).
- 42) H. Hamano und M. F. Hamaka, Tetrahedron [London] **18**, 985 (1962).
- 43) L. B. Kier, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3273.
- 44) R. Cencioni, P. F. Franchini und M. Orienti, Tetrahedron [London] **24**, 151 (1968).
- 45) A. J. Owen, Tetrahedron [London] **25**, 3693 (1969).
- 46) E. B. Roche und L. B. Kier, Tetrahedron [London] **24**, 1673 (1968).

Tab. 5. Bindungslängen von stickstoffhaltigen Hetero- $\pi$ -Systemen sowie deren mit verschiedenen Parametern berechnete HMO- und PPP- $\pi$ -Bindungsordnungen

Nr. Verbindung	Bindung $r_s$	Abstand $R_{rs}$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	$\pi$ -Bindungsordnungen $p_{rs}$											
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.	PPP Lit.	PPP Lit.						
<i>C<sub>sp<sup>2</sup>-N<sub>sp<sup>2</sup>-Einfachbindung</sub></sub></i>																
1	N-Methyl-acet-anilid	1-2	1.481	9	X	a)	0.0000	0.0000	0.000							
2	N-Phenyl-2,4,6-trimethylpyridiniumperchlorat	1-2	1.470	5	X	b)	0.0000	0.0000	0.000							
<i>C<sub>sp<sup>2</sup>-N<sub>sp<sup>2</sup>-Doppelbindung</sub></sub></i>																
3	N-Methyl-methylenimin	1-2	1.30	10	MW	c)	.9701	.9398	.959	ss)	.8312	c)	.9592	c)		
4	Hexafluoracetoinin (kort.)	1-2	1.256	5	E	d)	.9701	.9398	.959	ss)	.8312	c)	.9592	c)		
5	Pyrazolinhydrochlorid	1-2	1.255	9	X	e)	.9701	.9398	.959	ss)	.8312	c)	.9592	c)		
6	Interpolationswert	1-2	1.270	5		s. S. 2906	.9701	.9398	.959	ss)	.8312	c)	.9592	c)		
7	Benzalanilin	1-2	1.398	3-5	X	f)	.6795 <sup>+) </sup>	.6709								
		2-3	1.395				.6578	.6637								
		3-4	1.371				.6578	.6637								
		4-5	1.406				.6795	.6709								
		5-6	1.386				.6081	.6470								
		1-6	1.375				.6081	.6470								
		6-7	1.460				.4038	.2366								
		7-8	1.237				.7610	.8212								
		8-9	1.496				.4485	.4206								
		9-10	1.391				.5949	.6039								
		10-11	1.405				.6831	.6806								
		11-12	1.380				.6081	.6570								
		12-13	1.364				.6081	.6570								
		13-14	1.406				.6831	.6806								
		9-14	1.380				.5949	.6039								
8	Pyridin	1-2	1.3394	1	MW	g)	.6537	.6436	.653	ss)	.6694	tt)	.665	uu)	.647	vv)
		2-3	1.3958				.6694	.6653	.648		.6558		.661		.663	
		3-4	1.3936				.6649	.6665	.676		.6722		.669		.667	
9	Pyridiniumnitrat	1-2	1.355	15	X	h)		.5424	.574	uu)	.505	uu)				
		2-3	1.383					.6869	.695		.707					
		3-4	1.369					.4609	.641		.622					
10	Pyridinium-tris-( <i>o</i> -phenyldioxy)siliconat	1-2	1.341	6	X	i)		.5424	.574	uu)	.505	uu)				
		2-3	1.361	7				.6869	.695		.707					
		3-4	1.387	7				.4609	.641		.622					
11	N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-tetrachlorocuprat <sup>1+)</sup>	1-2	1.337	5	X	j)		.5403								
		2-3	1.372	6				.6899								
		3-4	1.393	6				.6092								
		4-7	1.468	7				.3629								











Tab. 5 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung rs	Abstand $R_{rs}$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode*)	Lit. HMO**)	$\pi$ -Bindungsordnungen $p_{rs}$						
						HMO***)	PPP	Lit. PPP	Lit. PPP			
41 <i>N,N,N',N'</i> -Tetra- methyl- <i>p</i> -pheny- lendiamin <sup>++</sup> )	1-2	1.365	7	X	(nn)	.3397	.334	(tt)				
	2-3	1.416	7			.6238	.626					
	3-4	1.374	10			.6738	.670					
42 <i>o</i> -Tolidin <sup>++</sup> )	1-2	1.433	12	X	(oo)	.2933 <sup>+)†</sup>	.2194					
	2-3	1.427	18			.6304	.6464					
	3-4	1.415	13			.6834	.6763					
43 Guanidinium- chlorid	4-5	1.357	22			.6139	.6356					
	5-6	1.418	17			.6139	.6356					
	6-7	1.414	13			.6834	.6763					
	2-7	1.359	22			.6304	.6464					
	5-8	1.504	13			.3737	.2897					
	1-2	1.323	5	X		(pp)	.5201		.5456			
	1-2	1.326	5	X		(qq)	.5201		.5456			
1-2	1.344	7	X	(qq)	.5201	.5456						
46 Porphin	1-2	1.367	4	X	(rr)	.3697	.4347	.439	(ecc)		.364	(fff)
2-3	1.386				.6193	.6025	.627		.631			
2-17	1.442				.5692	.5444	.489		.524			
3-4	1.386				.5726	.5732	.600		.588			
4-5	1.367				.5511	.5380	.605		.591			
4-24	1.442				.4885	.4963	.350		.388			
23-24	1.342				.7757	.7722	.873		.853			
17-18	1.342				.7112	.7358	.788		.769			
47 2- <i>p</i> -Toluidino- naphthalin- sulfonat-(6) <sup>++</sup> )	1-2	1.387	3	X	(ggg)	.6745						
	2-3	1.383	2			.6614						
	3-4	1.389	2			.6614						
	4-5	1.380	3			.6745						
	5-6	1.385	2			.6296						
	1-6	1.397	2			.6296						
	6-7	1.402	2			.3186						
	7-8	1.391	2			.3283						
	8-9	1.373	2			.7345						
	9-10	1.410	2			.5627						
	10-11	1.418	2			.5524						
	11-12	1.360	2			.7244						
	12-13	1.416	2			.6034						
	13-14	1.362	2			.7220						
	14-15	1.415	2			.5584						
	10-15	1.427	2			.5147						
	15-16	1.415	2			.5488						
16-17	1.359	3		.7347								
8-17	1.418	2		.5669								

\*) Strukturbestimmungsmethoden: MW = Mikrowellenspektroskopie, E = Elektronenbeugung, X = dreidimensionale Röntgenstrukturbestimmung, N = Neutronenbeugung.

\*\*) Streitwieser-Parameter. \*\*\*) Neue Heteroatomparameter (12).

†) Planare Struktur angenommen.

++) Alkylsubstituenten bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

a) B. F. Pedersen, Acta chem. scand. **21**, 1415 (1967).

b) A. Camerman, L. H. Jensen und A. T. Balaban, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 2623 (1969).

c) K. V. L. N. Sastry und R. F. Curl, J. chem. Physics **41**, 77 (1964).

d) R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen und S. H. Bauer, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 25**, S 152 (1969).

- e) *M. Nardelli* und *G. Fava*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **15**, 214 (1962).  
 f) *H. B. Bürgi* und *J. D. Dunitz*, *Chem. Commun.* **1969**, 472.  
 g) *B. Bak*, *J. L. Mahler*, *L. Nygaard* und *S. O. Sørensen*, zitiert in *Acta chem. scand.* **22**, 607 (1968).  
 h) *J. Serewicz*, *B. K. Robertson* und *E. A. Meyers*, *J. physic. Chem.* **69**, 1915 (1965).  
 i) *J. J. Flynn* und *F. P. Boer*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5756 (1969).  
 j) *J. H. Russell* und *S. C. Wallwork*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B 25**, 1691 (1969).  
 k) *J. E. Derry*, *Nature* [London] **221**, 464 (1969).  
 l) *P. Wheatley*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **13**, 80 (1960).  
 m) *P. Wheatley*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **10**, 182 (1957).  
 n) *D. T. Cromer*, *J. physic. Chem.* **61**, 254 (1957).  
 o) *E. B. Lancaster* und *B. P. Stoicheff*, *Canad. J. Physics* **34**, 1016 (1956).  
 p) *G. J. Visser*, *A. Vos*, *A. de Groot* und *H. Wynberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3253 (1968).  
 q) *D. C. Phillips*, *F. R. Almed* und *W. H. Barnes*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **13**, 365 (1960).  
 r) *F. L. Hirshfeld* und *G. M. J. Schmidt*, *J. chem. Physics* **26**, 923 (1957).  
 s) *C. F. Fritchie Jr.*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **20**, 892 (1966).  
 t) *B. Bovio* und *S. Lochi*, *Z. Kristallogr.* **121**, 306 (1965).  
 u) *R. Mason*, *Nature* [London] **179**, 465 (1957).  
 v) *J. Iball* und *W. D. S. Motherwell*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B 25**, 882 (1969).  
 w) *B. Bak*, *D. Christensen*, *L. Hansen* und *J. Rastrup-Andersen*, *J. chem. Physics* **24**, 720 (1956).  
 x) *S. Martinez-Carrera*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **20**, 783 (1966).  
 y) *G. Will*, *Z. Kristallogr.* **129**, 211 (1969).  
 z) *J. Donohue* und *A. Caron*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1178 (1964).  
 aa) *M. V. Veidis*, *G. J. Palenik*, *R. Schaffrin* und *J. Trotter*, *J. chem. Soc.* [London] **A 1969**, 2659.  
 bb) *I. L. Karle*, *K. Britts* und *P. Gum*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 496 (1964).  
 cc) *B. N. Lahiri*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **A 25**, S 127 (1969).  
 dd) *H. J. Lindner*, *Chem. Ber.* **102**, 2464 (1969).  
 ee) *D. G. Watson*, *R. M. Sweet* und *R. E. Marsh*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 573 (1965).  
 ff) *R. F. Stewart* und *L. H. Jensen*, *J. chem. Physics* **40**, 2071 (1964).  
 gg) *K. Hoogsteen*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **16**, 907 (1963).  
 hh) *M. Sundaralingam*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **21**, 495 (1966).  
 ii) *D. G. Watson*, *D. J. Sutor* und *P. Tollin*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 111 (1965).  
 jj) *P. Goldstein* und *K. N. Trueblood*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **23**, 148 (1967).  
 kk) *D. G. Lister* und *J. K. Tyler*, *Chem. Commun.* **1966**, 152.  
 ll) *J. Trotter*, *S. H. Whitlow* und *T. Zabel*, *J. chem. Soc.* [London] **A 1966**, 353.  
 mm) *T. Sakuri*, *M. Sundaralingam* und *G. A. Jeffrey*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **16**, 354 (1963).  
 nn) *A. W. Hanson*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 610 (1965).  
 oo) *S. A. Chawdhury*, *A. Hargreaves* und *R. A. L. Sullivan*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B 24**, 1222 (1968).  
 pp) *D. J. Haas*, *D. R. Harris* und *H. H. Mills*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 676 (1965).  
 qq) *B. J. B. Schein*, *E. C. Lingafelter* und *J. M. Stewart*, *J. chem. Physics* **47**, 5183 (1967).  
 rr) *L. E. Webb* und *E. B. Fleischer*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 667 (1965).  
 ss) *M. J. S. Dewar* und *G. J. Gleicher*, *J. chem. Physics* **44**, 759 (1966).  
 tt) *I. Fischer-Hjalmars* und *M. Sundbom*, *Acta chem. scand.* **22**, 607 (1968).  
 uu) *K. Nishimoto*, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **10**, 65 (1968).  
 vv) *P. Lindner*, *R. Manne* und *O. Martensson*, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **5**, 406 (1966).  
 ww) *K. Nishimoto* und *L. S. Forster*, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **4**, 155 (1966).  
 xx) *P. Chiorboli*, *A. Rastelli* und *F. Momicchioli*, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **5**, 1 (1966).  
 yy) *A. Julg* und *P. Carles*, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **7**, 103 (1967).  
 zz) *H. Chojnacki*, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **12**, 373 (1968).  
 aaa) *I. Fischer-Hjalmars* und *J. Nay-Chandhuri*, *Acta chem. scand.* **23**, 2963 (1969).  
 bbb) *U. Müller-Westerhoff* und *K. Hafner*, *Tetrahedron Letters* [London] **44**, 4341 (1967).  
 ccc) *S. Fraga* und *C. Valdemoro*, *Structure and Bonding*, Vol. 4, S. 27 Springer-Verlag, Berlin 1968.  
 ddd) *I. Fischer-Hjalmars*, *Ark. Fysik* **21**, 123 (1962).  
 eee) *M. Sundbom*, *Acta chem. scand.* **22**, 1317 (1968).  
 fff) *C. Weiss*, *H. Kobayashi* und *M. Gouterman*, *J. molecular Spectroscopy* **10**, 415 (1965).  
 ggg) *A. Camerman* und *L. H. Jensen*, *Science* [Washington] **165**, 493 (1969).

In Abbild. 2 sind diese Werte gegenseitig aufgetragen. Die Gleichung (6) der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmten Ausgleichsgerade\*<sup>b</sup>) beträgt

$$R_{rs}[\text{Å}] = 1.452 - 0.179 p_{rs} \quad (6)$$

mit einer Standardabweichung von 0.024 Å für 80 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.792.

Die Genauigkeit von Beziehung (6) läßt sich kaum mit der bei den CC-Bindungen mit HMO-Berechnungen erreichten Genauigkeit von Gleichung (7) vergleichen.

$$R_{rs}^{CC}[\text{Å}] = 1.585 - 0.295 p_{rs} \quad (7)$$

Für (7) beträgt die Standardabweichung 0.017 Å mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.895 bei 136 Punkten. Daher wurde versucht, durch die Wahl neuer Heteroatomparameter eine Verbesserung der Beziehung (6) zu erhalten.

\*<sup>b</sup>) FORTRAN-Programm von *G. Häfeling*.

### Bestimmung neuer Heteroatomparameter

Nach der störungstheoretischen Behandlung der HMO-Methode<sup>47,37c)</sup> bewirkt die Änderung eines Coulombintegrals um  $\Delta a = h_X \beta$  eine Änderung der Bindungsordnung  $\Delta p_{rs}$ , deren Größe durch die Bindungs-Atompolarisierbarkeit  $\pi_{rs,t}$  nach Gleichung (8) bestimmt wird.

$$\Delta p_{rs} = \pi_{rs,t} \Delta a_t \quad (8)$$

$$\Delta p_{rs} = \pi_{tu,rs} \Delta \beta_{tu} \quad (9)$$

Nach Gleichung (9) führt eine Änderung der Resonanzintegrale um  $\Delta \beta_{tu} = (k_{C-X} - 1) \beta$  zu einer Änderung der Bindungsordnung  $p_{rs}$  zwischen den Atomen r und s, die von der Größe der Bindungs-Bindungspolarisierbarkeit  $\pi_{tu,rs}$  abhängt.

Die HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (7) für CC-Bindungen muß auch für CC-Abstände in Heterocyclen gültig sein. Setzt man die experimentell bestimmten CC-Abstände der Heteroverbindungen von Tab. 5 in Gleichung (7) ein, so erhält man einen Satz von Bindungsordnungen  $p_{rs}^{\text{exp}}$ , die bei richtiger Wahl der Heteroatomparameter mit den berechneten HMO-Bindungsordnungen  $p_{rs}^{\text{HMO}}$  übereinstimmen sollten.

Die Abweichung  $\Delta p_{rs} = p_{rs}^{\text{exp}} - p_{rs}^{\text{HMO}}$  der mit den Heteroatomparametern von Streitwieser<sup>37b)</sup> berechneten Bindungsordnungen  $p_{rs}^{\text{HMO}}$  von den mit Gleichung (7) bestimmten experimentellen Bindungsordnungen  $p_{rs}^{\text{exp}}$  ergibt nach Division durch die mit denselben Parametern berechneten Polarisierbarkeiten  $\pi_{rs,t}$  bzw.  $\pi_{tu,rs}$  die Störungen  $\Delta a_t$  bzw.  $\Delta \beta_{tu}$ . Daraus können sofort die Heteroatomparameter  $h_X$  bzw.  $k_{CX}$  erhalten werden.

Die Bindungs-Atompolarisierbarkeiten  $\pi_{rs,t}$  sind durchschnittlich nur  $1/10$  der Bindungs-Bindungspolarisierbarkeiten  $\pi_{tu,rs}$ . D. h. die Bindungsordnungen sind stärker durch eine Änderung der Resonanzintegrale als durch eine Änderung der Coulombintegrale betroffen. Die hier vorgeschlagene Methode ist somit in Anbetracht der experimentellen Fehler der Bindungslängenbestimmung schlecht zur Bestimmung der Coulombparameter  $h_X$  geeignet. Sie eignet sich aber dafür umso besser zur Bestimmung der Bindungsparameter  $k_{CX}$ , die durch Vergleich zwischen Berechnung und Experiment für andere experimentelle Größen (UV-Spektren, Dipolmomente, Reaktivitäten) nur schlecht zugänglich sind<sup>37d)</sup>.

In Tab. 6 sind die zur Bestimmung der  $k_{C-N}$ -Werte benötigten Größen zusammengestellt.

Die Mittelung der mit einem unterschiedlichen Fehler behafteten Größen  $\Delta \beta_{rs}$  geschieht mit Hilfe der statistischen Formeln<sup>48)</sup> (10) und (11).

$$\bar{\Delta \beta} = \frac{\sum_i \frac{\Delta \beta_i}{\sigma_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (10)$$

<sup>47)</sup> C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**, 39 (1947); Ser. A **193**, 447 (1948).

<sup>48)</sup> L. E. Sutton, „Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions“, Special Publication No. 11 of the Chemical Society, Barlington House, London 1968.

$$\bar{\sigma} := \sqrt{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (11)$$

Man erhält damit  $k_{C=N} = 1.08 \pm 0.03$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von *Derflinger* und *Lischka*<sup>39)</sup> angegebenen Wert von 1.06. Die Werte zur Bestimmung der Einfachbindungsparameter  $k_{C-N}$  sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Mittelung nach (10) u. (11) ergibt  $k_{C-N} = 1.00 \pm 0.2$ . Dieser Wert ist kleiner als der von *Derflinger* und *Lischka*<sup>39)</sup> abgeleitete Wert von 1.30. Es ist jedoch sinnvoll, daß der Einfachbindungsparameter kleiner als der der aromatischen Bindungen und Doppelbindungen ist.

Die HMO-Berechnung wurde nun mit den neuen Parametern (12) durchgeführt:

$$\begin{aligned} h_{=N} &= 0.8 & k_{C=N} &= 1.1 \\ h_{-N} &= 1.5 & k_{C-N} &= 1.0 \\ h_{=N}^{\oplus} &= 2.0 & k_{C=N}^{\ominus} &= 1.1 \end{aligned} \quad (12)$$

Tab. 6. Werte zur Bestimmung des Heteroatomparameters  $k_{C=N}$

Verbindung	Bindung rs	$p_{rs}^{HMO}$	$p_{rs}^{exp}$	$\Delta p_{rs} = (p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO})$	$\pi^{HMO} = (\pi_{rs, C_1N} + \pi_{rs, C_2N})$	$\Delta \beta_{rs} = \frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{3\sigma_{Rrs}}{0.295 \cdot \pi^{HMO}}$
Pyridin	2-3	.6694	.635	-.034	-.3884	.088	.026
	3-4	.6649	.646	-.019	.0405	-.45	.25
Mittel: .082							$\pm .026$
Pyrimidin	4-5, 5-6	.6674	.640	-.027	-.0380	-.71	$\pm 1.87$
Pyrazin	2-3	.6607	.698	.037	.0668	.56	$\pm 2.28$
Acridin	1-2	.7358	.764	.028	.0127	2.21	3.19
	2-3	.5884	.535	-.053	-.1369	.39	.372
	3-4	.7332	.767	.034	.0476	.71	.85
	4-5	.5430	.533	-.010	-.1177	.85	.259
	5-6	.4882	.515	.027	-.0634	-.43	.48
	1-6	.5362	.515	-.021	-.0056	3.75	7.1
	6-7	.6028	.640	.037	.0410	.90	.98
Mittel: .55							$\pm .19$
Phenazin	1-2, 3-4	.7376	.733	-.005	.0436	-.115	.93
	2-3	.5828	.550	-.033	-.0326	1.01	1.25
	5-6	.4781	.492	.014	-.1024	-.137	.396
	1-6, 4-5	.5359	.552	.016	-.1053	-.152	.386
Mittel: -.092							$\pm .26$
Dibenzacridin	1-2	.6983	.674	-.024	-.0098	.245	3.12
	2-3	.6255	.613	-.013	.0002	-.65	153.
	3-4	.7028	.660	-.043	-.0010	43.	30.5
	4-5	.5791	.583	.004	.0007	5.7	43.5
	5-6	.5427	.527	-.016	.0180	-.89	1.69
	1-6	.5921	.562	-.030	.0259	-1.16	1.18
	6-7	.4580	.481	.023	-.0896	-.23	.31
	7-8	.5161	.529	.012	-.0635	-.189	.48
	8-9	.4981	.488	-.010	-.0140	.715	2.18
	9-10	.7793	.720	-.059	.0026	-22.7	11.75
	5-10	.4991	.535	.036	-.0110	-3.27	2.78
	8-14	.6090	.605	-.004	.0353	-.113	.865
	Mittel: -.255						
Mittelwert: 0.082							$\pm 0.025$

Als Coulombintegral-Parameter  $h_X$  wurden die Werte von *Derflinger* und *Lischka*<sup>39)</sup> übernommen, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus dem Vergleich

Tab. 7. Werte zur Bestimmung des Heteroatomparameters  $k_{C-N}$ 

Verbindung	Bindung $r_s$	$p_{rs}^{HMO}$	$p_{rs}^{exp}$	$\Delta p_{rs} =$ $(p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO})$	$\pi^{HMO} =$ $(\pi_{rs, C_1N} +$ $\pi_{rs, C_2N})$	$\Delta \beta_{rs} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{3 \sigma_{R_{rs}}}{0,295 \cdot \pi^{HMO}}$
Pyrrol	2-3	.7903	.688	-.102	-.1854	.553	.272
	3-4	.5528	.566	.013	.1671	.078	.304
					Mittel:	.334	$\pm .20$
Indol	2-3	.8242	.817	-.007	-.1832	.038	.833
	3-4	.4776	.387	-.091	.1327	-.686	1.15
	4-5	.5702	.600	.030	-.0873	-.344	1.75
	5-6	.6203	.550	-.070	.1150	.610	1.33
	6-7	.6895	.593	-.107	.0550	-.195	2.77
	7-8	.6333	.636	.003	-.0462	-.065	3.31
	8-9	.7011	.593	-.118	-.0368	3.20	4.15
	4-9	.5829	.508	.075	-.0467	1.62	3.27
				Mittel:	-.16	$\pm .54$	
Carbazol	2-3	.6282	.642	.014	-.1068	-.131	.76
	3-4	.6820	.657	-.025	.0454	-.548	1.79
	4-5	.6432	.630	-.013	-.0358	.363	2.27
	5-6	.6888	.642	.046	.0222	-2.07	3.66
	6-7	.6046	.623	.017	-.0260	-.654	3.12
	7-8	.4133	.397	-.016	.0887	-.180	.915
	2-7	.5848	.610	.025	-.0809	-.309	1.005
				Mittel:	-.22	$\pm .18$	

$$\text{Mittelwert } \Delta \beta = (k_{C-N}^{neu} - 0.8) = 0.20 \pm 0.18$$

zwischen beobachteten und berechneten Lichtabsorptionsspektren bestimmt wurden, da eine Änderung der Coulombintegral-Parameter die Orbitalenergien und damit die Elektronenanregungsenergien wesentlich stärker betrifft als die Bindungsordnungen. In Kombination mit den neuen Resonanzintegral-Parametern  $k_{CX}$  sollten die HMO-Berechnung sowohl für Grundzustandseigenschaften, wie die Bindungsordnungen, als auch für die Elektronenanregungsenergien optimiert sein. Störungen der Planarität, d. h. Verdrillungen um einen Winkel  $\Theta$  um eine Einfachbindung wurden durch Änderung des betreffenden Resonanzintegrals nach (13) berücksichtigt<sup>37e)</sup>.

$$\beta_{\Theta} = \beta_0 \cos \Theta \quad (13)$$

Die damit erhaltenen Bindungsordnungen sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Abbild. 3 graphisch dargestellt. Die Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate hat die Gleichung (14) mit einer Standardabweichung von 0.019 Å und

$$R_{rs}^{HMO} [\text{Å}] = 1.474 - 0.225 p_{rs} \quad (14)$$

einem Korrelationskoeffizienten von 0.865 für 114 Punkte.

Sowohl die Standardabweichung als auch der Korrelationskoeffizient sind gegenüber (6) verbessert. Dies zeigt, daß die neuen Parameter (12) besser als die Streitwieser-Parameter<sup>37b)</sup> zur Berechnung der Grundzustandseigenschaften geeignet sind.

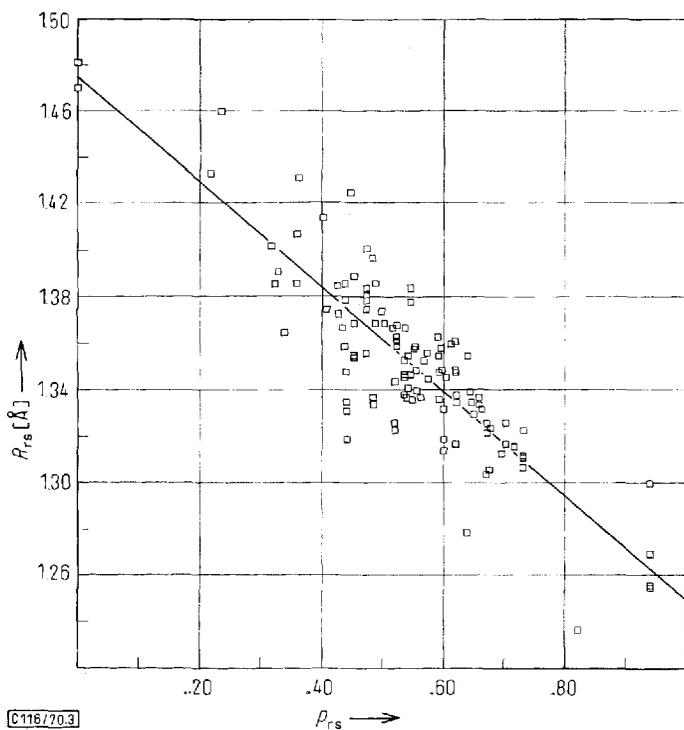
### PPP-SCF- $\pi$ -Bindungsordnungen

In Tab. 5 sind auch die Ergebnisse von  $\pi$ -Bindungsordnungs-Berechnungen nach Pariser<sup>49)</sup>, Pople<sup>50)</sup> und Parr<sup>51)</sup> zusammengestellt. Je nach Wahl und Bestimmungsmethode der benötigten empirischen Parameter treten beträchtliche Abweichungen in den berechneten Bindungsordnungen bei derselben Verbindung auf.

49) R. Pariser, J. chem. Physics **21**, 568 (1953).

50) J. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

51) R. G. Parr, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, New York 1966.



Abbild. 3. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (14) für CN-Bindungen, Berechnung mit den neuen Heteroatomparametern (12)

Die graphische Darstellung in Abbild. 4 ergibt die Ausgleichsgerade (15) mit einer Standardabweichung von  $0.022 \text{ \AA}$  und einem Korrelationskoeffizienten von  $0.801$  für  $168$  Werte. Anders als bei den CC-Systemen<sup>3)</sup> bringt die PPP-SCF-Berechnung keine

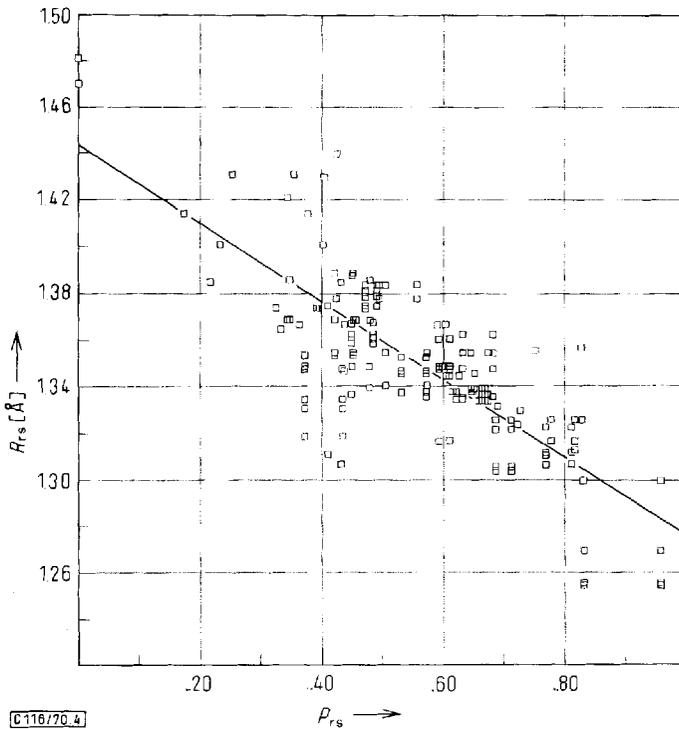
$$R_{rs}^{\text{SCF}} [\text{\AA}] = 1.443 - 0.167 p_{rs} \quad (15)$$

Verbesserung der HMO-Beziehung (14). Standardabweichung und Korrelationskoeffizient sind jedoch besser als bei der HMO-Berechnung mit den *Streitwieser*-Parametern<sup>37b)</sup>.

### Diskussion der Ergebnisse

Die HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (14) ergibt für den hypothetischen  $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand  $1.474 \pm 0.019 \text{ \AA}$  und für den hypothetischen  $C_{sp^2}=N_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstand mit  $p = 1.0$   $1.249 \pm 0.019 \text{ \AA}$ .

Für den  $C=N$ -Doppelbindungsabstand in unkonjugierten Azomethinen mit  $p = 0.9398$  wird eine Bindungslänge von  $1.265 \pm 0.019 \text{ \AA}$  vorausgesagt.



Abbild. 4. PPP-SCF- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (15)

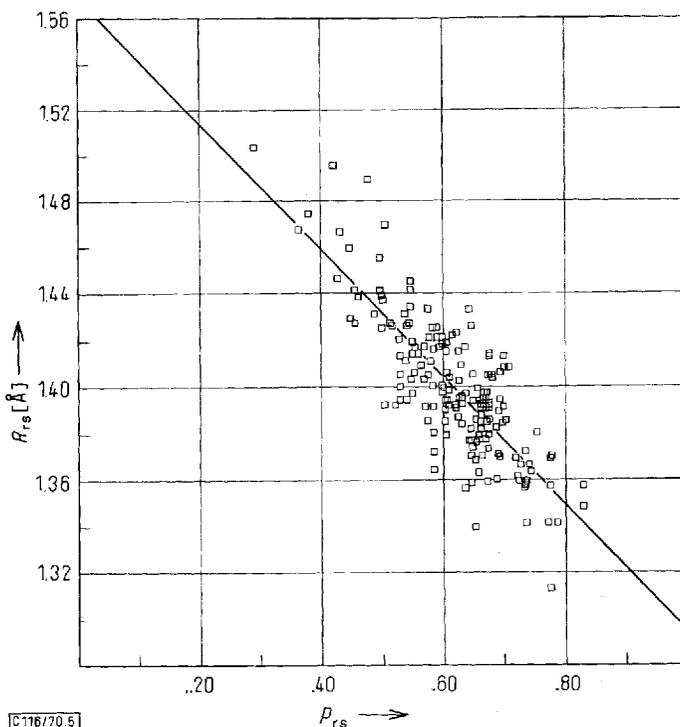
Der experimentelle C=N-Doppelbindungsabstand im Benzalanilin<sup>52)</sup> von  $1.237 \pm 0.015 \text{ \AA}$  erweist sich gegenüber dem nach Beziehung (14) berechneten Wert von  $1.292 \pm 0.019 \text{ \AA}$  als wesentlich zu klein. In Anbetracht der bei anderen Schiffischen Basen bestimmten C=N-Doppelbindungsabstände ( $1.281 \pm 0.024 \text{ \AA}$  in der Benzyliden-4-amino-benzoesäure<sup>52)</sup>,  $1.269 \pm 0.021 \text{ \AA}$  im 4-Methylbenzyliden-4-nitranilin<sup>52)</sup>,  $1.292 \pm 0.018 \text{ \AA}$  im *N*-[5-Chlor-salicyliden]-anilin<sup>53)</sup> und  $1.288 \pm 0.012 \text{ \AA}$  im 2-Chlor-*N*-salicyliden-anilin<sup>54)</sup>) scheint der experimentelle Fehler beim Benzalanilin größer zu sein als die Standardabweichung angibt.

Von den 114 Werten von Abbild. 3 zeigen 82 ( $\cong 72\%$ ) eine Abweichung von weniger als  $\pm 1\sigma = 0.019 \text{ \AA}$ , 26 ( $\cong 23\%$ ) eine Abweichung zwischen  $1\sigma$  und  $2\sigma$  und 6 Werte eine Abweichung zwischen  $2\sigma$  und  $3\sigma$ . Unter letzteren befindet sich jeweils die 6–10-Bindung im 9-Alkyl-adenin. Wahrscheinlich ist für diese exocyclische Bindung die angewandte Korrektur der bei Raumtemperatur erhaltenen Bindungsabstände für die Temperaturbewegung (die immer zu einer Bindungsverlängerung führt) nicht korrekt. Ebenfalls zeigen die Werte für die Bindungsabstände im Tricyclochinazolin eine große Abweichung von den mit (14) berechneten Werten. Für alle anderen Werte ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

<sup>52)</sup> H. Bürgi und J. D. Dunitz, Chem. Commun. [London] 1969, 472.

<sup>53)</sup> J. Bregman, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] 1964, 2068.

<sup>54)</sup> J. Bregman, L. Leiserowitz und K. Osaki, J. chem. Soc. [London] 1964, 2086.



Abbild. 5. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (16) für CC-Bindungen in CN-Hetero- $\pi$ -Systemen. Berechnung mit den neuen Heteroatomparametern (12)

### CC-Bindungsabstände in CN-Heterosystemen

In Abbild. 5 sind die Werte der CC-Bindungsabstände der Tab. 5 gegen die HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen, die mit den neuen Parametern (12) berechnet wurden, zusammengestellt. Die Gleichung der Ausgleichsgerade (16) beträgt

$$R_{rs}^{CC(CN-Hetero)} [\text{Å}] = 1.569 - 0.273 p_{rs} \quad (16)$$

mit einer Standardabweichung von  $0.018 \text{ Å}$  und einem Korrelationskoeffizienten von  $0.811$  für  $174$  Werte. Gleichung (16) zeigt nur eine geringe Abweichung von Gleichung (7), die für Kohlenwasserstoffe bestimmt wurde, d. h. Gleichung (7) kann auch zur Bestimmung von CC-Abständen in CN-Hetero- $\pi$ -Systemen herangezogen werden.

Die Ausgleichsgerade (17) für CC-Bindungsabstände und PPP-SCF- $\pi$ -Bindungsordnungen beträgt

$$R_{rs}^{CC(CN-Hetero)} [\text{Å}] = 1.514 - 0.188 p_{rs} \quad (17)$$

mit einer Standardabweichung von  $0.018 \text{ Å}$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $0.800$  für  $141$  Werte. Auch (17) stimmt nicht genau mit der für Kohlenwasserstoffe erhaltenen PPP- $\pi$ -Bindungsordnung-Längenbeziehung<sup>3)</sup> (18) überein.

$$R_{rs}^{CC,KW} [\text{Å}] = 1.531 - 0.205 p_{rs} \quad (18)$$

Herrn Professor Dr. Ernst Bayer wird für die wohlwollende Förderung und Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

[116/70]