

Günter Häfelinger

MO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für Hetero- π -Systeme, II¹⁾

π -Systeme mit CO-Bindungen

Aus dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. April 1970)

■

Für CO-Hetero- π -systeme werden die empirischen Bindungsparameter k_{C-O} und $k_{C=O}$ zu 1.60 bzw. 1.00 aus Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten und einer linearen HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung für Kohlenwasserstoffe bestimmt. Mit diesen Parametern berechnete HMO- π -Bindungsordnungen ergeben mit den entsprechenden Bindungsabständen, die mit einer Standardabweichung von höchstens 0.015 Å bestimmt wurden, eine lineare Bindungsordnung-Längenbeziehung. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird ihre Gleichung zu

$$R_{rs}^{HMO}[\text{Å}] = 1.431 - 0.257 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.023 Å für 118 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.930 bestimmt.

Für PPP-SCF- π -Bindungsordnungen beträgt die entsprechende Beziehung

$$R_{rs}^{PPP}[\text{Å}] = 1.443 - 0.266 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.017 Å für 37 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.969. Beide Beziehungen erlauben die Berechnung von Bindungsabständen aus π -Bindungsordnungen mit einer Genauigkeit, die der experimentellen nahezu entspricht.

MO- π -Bond Order-Bond Lengths Relations for Hetero- π -Systems, II¹⁾

π -Systems with CO-Bonds

Empirical bond parameters $k_{C=O}$ and k_{C-O} for CO-hetero- π -systems have been determined as 1.60 and 1.00, respectively, by means of bond-bond polarisabilities and a linear HMO- π -bond order-bond lengths relation derived for hydrocarbons. HMO- π -bond orders calculated with these parameters in combination with bond lengths determined experimentally with a standard deviation of less than 0.015 Å give a linear relation. The equation determined by the linear least squares method is

$$R_{rs}^{HMO}[\text{Å}] = 1.431 - 0.257 p_{rs}$$

with a standard deviation of 0.023 Å for 118 points and a correlation coefficient of 0.930. For PPP-SCF- π -bond orders the corresponding equation is

$$R_{rs}^{PPP}[\text{Å}] = 1.443 - 0.266 p_{rs}$$

¹⁾ I. Mittell.: G. Häfelinger, Chem. Ber. 103, 2902 (1970), vorstehend.

with a standard deviation of 0.017 Å for 37 points and a correlation coefficient of 0.969. Both relations allow the calculation of bond lengths from π -bond orders with an accuracy comparable to that of experimental values.

π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für Hetero- π -systeme mit CO-Bindungen sind schon lange bekannt (siehe Überblick in Tab. 1). Dabei wurde jedoch in der Anwendung nicht unterschieden, ob die π -Bindungsordnungen mittels HMO- oder PPP-SCF-Berechnungen erhalten wurden. Naturgemäß unterscheiden sich die Bindungsordnungen, und es muß bei gleichbleibenden Bindungsabständen verschiedene Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für beide Berechnungsmethoden geben. In den letzten Jahren sind außerdem eine Reihe von CO-Bindungsabständen mit großer Genauigkeit bestimmt worden, so daß für lineare Beziehungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die beste Ausgleichsgerade bestimmt

$$R_{rs}[\text{Å}] = S - \frac{S - D}{1 + K \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}}} \quad (1)$$

und statistisch die Genauigkeit der Beziehung ermittelt werden kann. Die publizierten Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen der Tab. 1 beruhen entweder auf der Formel von Coulson²⁾ (1) und sind damit nicht linear, oder stellen Geraden der Gleichung (2) dar.

$$R_{rs}[\text{Å}] = S - B p_{rs} \quad (2)$$

Tab. 1. Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für CO-Bindungen

S [Å] C_{sp^2} -O- Einfachbindungs- abstand für $p = 0$	D [Å] C_{sp^2} -O- Doppelbindungs- abstand für $p = 1.0$	Steigung B in Gl. (2) bzw. K in Gl. (1)	Kurventyp	Methode*)	Lit.
1.44	1.185	0.255	linear	HMO	3)
1.43	1.17	0.26	linear	HMO	4)
1.39	1.216	0.174	linear	HMO + PPP	5)
1.43	1.215	—	nichtlinear**)	HMO	6)
1.425	1.214	$K = 0.578$	nichtlinear**)	HMO	7)
1.410	1.230	0.180	linear	PPP	8)
1.396	1.227	0.169	linear	PPP	9)
1.365	1.185	0.180	linear	PPP	10)
1.395	1.230	0.165	linear	PPP	11)
1.430	1.216	0.214	linear	PPP	12)

*) HMO = Berechnung nach der einfachen Hückel-Methode ohne Berücksichtigung der Überlappung und eines induktiven Hilfsparameters^{13a)}.

PPP = Berechnung nach der empirischen SCF-Methode nach Pariser, Parr und Pople¹⁴⁻¹⁶⁾.

***) Coulson-Formel (1).

2) C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **169**, 413 (1939).

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

4) S. C. Abrahams, Quart. Rev. (chem. Soc. London) **10**, 407 (1956).

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

6) C. M. Moser, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1073.

7) G. Häfelinger, Dissertation, Univ. Tübingen 1965.

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

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

10) H. Jensen und P. N. Skancke, Acta chem. scand. **22**, 2899 (1968).

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

12) G. Höger, Acta chem. scand. **23**, 2589 (1969).

Bei Anwendung von Formel (1) wird die Kenntnis des „reinen“ $C_{sp^2}-O$ -Einfachbindungsabstandes S , des „reinen“ $C_{sp^2}=O$ -Doppelbindungsabstandes D und eines weiteren Punktes mit bekannter Bindungsordnung und Bindungslänge zur Ermittlung der Konstanten K benötigt. Die linearen Beziehungen können dagegen rein empirisch bestimmt werden.

Wie bei den $CC^{17)}$ - und $CN^{1)}$ -Bindungen ist die reine $C_{sp^2}-O$ -Einfachbindung mit einer π -Bindungsordnung von 0.0 eine theoretische Größe, die einer experimentellen Bestimmung nicht zugänglich ist, deren Wert aber durch Extrapolation aus einer Bindungsordnung-Längenbeziehung erhalten werden kann. Anders als bei den CN -Bindungen¹⁾ ist der $C_{sp^2}=O$ -Doppelbindungsabstand experimentell genau bekannt. Hier besteht jedoch eine Unsicherheit bezüglich der entsprechenden π -Bindungsordnung p_{π} . Wie bei der $C=N$ -Bindung besitzt die $C=O$ -Bindung infolge der Polarität der Bindung eine Bindungsordnung, die kleiner als 1.00 ist. Ihr Wert hängt von der Wahl der empirischen Heteroatomparameter ($p_{C=O} = 0.943$ mit $k_O = 1.0$ und $k_{C=O} = \sqrt{2}^{13b)}$ und der Berechnungsmethode ($p_{C=O}^{PPP} = 0.852^{7)}$) ab. Somit ist der $C=O$ -Bindungsabstand für $p = 1.00$ nicht mit dem der experimentellen $C=O$ -Doppelbindung zu identifizieren, sondern muß ebenfalls aus der Bindungsordnung-Längenbeziehung durch Extrapolation bestimmt werden.

Wahl der HMO-Heteroatomparameter

Heteroatome X werden in der einfachen Hückel-Theorie als Störung durch eine Änderung der Coulomb-Integrale (3) und Resonanzintegrale (4) berücksichtigt^{13a)}.

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (3)$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC} \quad (4)$$

Die vorgeschlagenen empirischen Parameter erweisen sich als abhängig von der betrachteten Moleküleigenschaft (s. Tab. 2).

Tab. 2. HMO-Heteroatomparameter für CO -Bindungen

$h=\bar{O}$	$h-\bar{O}-$	$h-\bar{O}-CH_3$	$k_{C=\bar{O}}$	$k_{C-\bar{O}-}$	Verbindungs- klasse	berechnete experimentelle Größe	Lit.
1.00	2.00	1.90	1.414 ^{*)}	0.80	allgemein		13b)
1.18	2.06	1.96	1.93	1.31	allgemein	UV	18)
1.20	2.00	1.65	2.00	0.90	allgemein		19)
1.00	1.40	1.30	1.00	0.80	Phenole, Aldehyde, Ketone, Amide, Carboxylat	NMR-chem. Verschiebungen UV	20)
2.00			1.414				21) 22) 23)
2.00	3.20		1.00	1.50	Phenole Furan	Dipolmomente UV	24) 25)
0.84	0.50			0.20			26)
2.08	1.81		1.23	1.36	allgemein	theoret. Ableitg.	27)
2.08	2.22		1.14	0.80	allgemein	theoret. Ableitg.	27,28)
1.20	2.00	1.40	1.20	0.80	allgemein	UV	29)

*) A. Streitwieser Jr., Privatmitteil.

13) A. Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley & Sons, New York 1961: a) S. 117 ff, b) S. 135.

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

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

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

In Tab. 3 sind Bindungsabstände von sauerstoffhaltigen π -Elektronensystemen zusammengestellt, die mit einer Standardabweichung*) von höchstens 0.015 Å bestimmt wurden, und die entsprechenden HMO- π -Bindungsordnungen, berechnet**) mit den von *Streitwieser*^{13b)} vorgeschlagenen Heteroatomparametern ohne Berücksichtigung eines induktiven Hilfsparameters.

In Abbild. 1 sind diese Werte graphisch dargestellt. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde die Gleichung (5) der Ausgleichsgeraden mit einer Standardabweichung von 0.028 Å für 78 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.894 bestimmt***).

$$R_{rs} [\text{Å}] = 1.405 - 0.217 p_{rs} \quad (5)$$

Der Korrelationskoeffizient entspricht dem bei den CC-Bindungen¹⁷⁾ erhaltenen und ist besser als der bei CN-Bindungen¹⁾ mit den Parametern von *Streitwieser* erhaltene Koeffizient von 0.792. Die Standardabweichung ist jedoch wesentlich größer als bei den vorherigen Beziehungen^{1,17)}.

Nach dem in der vorherigen Mitteilung¹⁾ beschriebenen Verfahren wurden daher aus Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten³¹⁾ $\pi_{tu,rs}$ nach (6) und der HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (7) für CC-Bindungen¹⁷⁾ neue Resonanzintegralparameter (k_{CO}^{neu}) für CO-Bindungen bestimmt.

$$\Delta p_{rs} - \pi_{tu,rs} \Delta \beta_{tu} = \pi_{CO,rs} (k_{CO}^{neu} - k_{CO}^{alt}) \quad (6)$$

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

*) Die Standardabweichung bei röntgenographischen Strukturbestimmungen ist so definiert, daß sich der wahre Wert mit 95 % Sicherheit in dem Intervall $\pm 2\sigma$ um den Meßwert befindet³⁰⁾.

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

***) FORTRAN-Programm von *G. Häfelfinger*.

¹⁷⁾ *G. Häfelfinger*, Tetrahedron [London] **26**, 2469 (1970).

¹⁸⁾ *G. Derflinger* und *H. Lischka*, Mh. Chem. **100**, 1003 (1969).

¹⁹⁾ *B. Pullman* und *A. Pullman*, Results of Quantum Mechanical Calculation of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, S. VI, Institute de Biologique-Physicochimique, Université Paris 1960.

²⁰⁾ *S. Forsén*, *B. Åkermark* und *T. Alm*, Acta chem. scand. **18**, 2313 (1964).

²¹⁾ *E. Heilbronner* und *R. W. Schmid*, Helv. chim. Acta **37**, 2018 (1954).

²²⁾ *E. L. Wagner*, J. physic. Chem. **63**, 1403 (1959).

²³⁾ *C. M. Moser*, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1073.

²⁴⁾ *A. J. Owen*, Tetrahedron [London] **25**, 3693 (1969).

²⁵⁾ *F. L. Pilar* und *J. R. Morris*, J. chem. Physics **34**, 389 (1961).

²⁶⁾ *H. P. Figeys* und *P. Dedieu*, Theoret. chim. Acta [Berlin] **9**, 82 (1967).

²⁷⁾ *G. Rasch*, Z. Chem. **2**, 347 (1962).




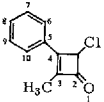
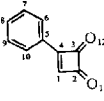

²⁸⁾ *G. Rasch*, Z. Chem. **2**, 382 (1962).

²⁹⁾ *A. J. Wohl*, Tetrahedron [London] **24**, 6889 (1968).

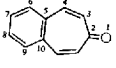

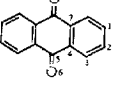
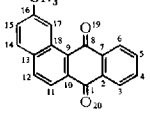
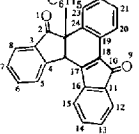
³⁰⁾ *D. W. J. Cruickshank* und *A. P. Robertson*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 608 (1953).

³¹⁾ *C. A. Coulson* und *H. C. Longuet-Higgins*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**, 39 (1947); Ser. A **193**, 447 (1948).

Tab. 3. Bindungsabstände von sauerstoffhaltigen Hetero- π -Systemen und entsprechende mit verschiedenen Parametern berechnete HMO- und PPP-SCF- π -Bindungsordnungen

Nr. Verbindung	Bindung r_{rs}	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	π -Bindungsordnungen r_{rs}							
					Lit. HMO**) HMO***) PPP	Lit. PPP	Lit. PPP	Lit. PPP				
1 Formaldehyd 	1-2	1.208	3	MW a)	.9428	.9363	.878	ppp)	.852	qqq)	.988	rrr)
	1-2	1.212	5	MW b)								
2 Acetaldehyd ^{†)}	1-2	1.216	2	MW c)	.9428	.9363	.834	ppp)	.962	ttt)		
3 Aceton ^{†)}	1-2	1.222	3	MW d)	.9428	.9363	.789	ppp)	.938	rrr)		
	1-2	1.210		ED e)	.9428	.9363	.789	ppp)	.938	rrr)		
4 Acrolein 	1-2	1.219	5	MW f)	.8489	.8513	.812	ppp)				
	2-3	1.470	3		.4136	.3941	.272					
	3-4	1.345	3		.9059	.9141	.956					
	1-2	1.217	3	ED g)	.8489	.8513	.812	ppp)				
	2-3	1.484	4		.4136	.3941	.272					
	3-4	1.345	3		.9059	.9141	.956					
5 Glyoxal 	1-2	1.212	3	ED g)	.9082	.9110	.9495	rrr)	.904	sss)	.811	ppp)
	2-3	1.526	3		.2887	.2521	.1687		.190		.1444	
6 3-Chlor-1-methyl-2-phenyl-cyclobuten-(1)-on-(4) ^{†)} 	1-2	1.206	7	X h)		.8360						
	2-3	1.463	8			.4224						
	3-4	1.360	7			.8199						
	4-5	1.448	7			.4317						
	5-6	1.411	8			.6010						
	6-7	1.373	10			.6813						
	7-8	1.354	10			.6564						
	8-9	1.386	13			.6564						
	9-10	1.393	9			.6813						
	5-10	1.395	8			.6010						
7 Phenylcyclobuten-dion 	1-2	1.463	6	X i)	.4059	.3925						
	2-3	1.543			.2652	.2464						
	3-4	1.507			.3451	.3345						
	1-4	1.358			.7272	.7422						
	4-5	1.455			.4114	.4092						
	5-6	1.384			.6048	.6057						
	6-7	1.382			.6805	.6802						
	7-8	1.385			.6569	.6572						
	8-9	1.379			.6569	.6572						
	9-10	1.380			.6805	.6802						
	5-10	1.402			.6048	.6057						
	2-11	1.235	10		.8068	.8135						
3-12	1.210	10		.8344	.8379							
8 <i>p</i> -Benzochinon 	1-2	1.222	8	X j)	.8006	.8113	.761	ppp)	.841	qqq)		
	2-3	1.477	6		.3662	.3435	.250		.136			
	3-4	1.322	8		.8671	.8804	.933		.983			
9 2,5-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon ^{†)}	1-2	1.2228	2.2	X k)	.8006	.8113	.761	ppp)	.841	qqq)		
	2-3	1.4819	1.8		.3662	.3435	.250		.136			
	3-4	1.3472	3.3		.8671	.8804	.933		.983			
	4-5	1.5017	1.8		.3662	.3435	.250		.136			
10 2,3-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon ^{†)}	1-2	1.213	6	X l)	.8006	.8113	.761	ppp)	.841	qqq)		
	2-3	1.473			.3662	.3435	.250		.136			
	3-4	1.313			.8671	.8804	.933		.983			
11 2,6-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon ^{†)}	1-2	1.224	6	X m)	.8006	.8113	.761	ppp)	.841	qqq)		
	2-3	1.483			.3662	.3435	.250		.136			
	3-4	1.336			.8671	.8804	.933		.983			
	4-5	1.459			.3662	.3435	.250		.136			
12 2,3,5,6-Tetra-methyl- <i>p</i> -benzochinon ^{†)}	1-2	1.232	2	X n)	.8006	.8113	.761	ppp)	.841	qqq)		
	2-3	1.491			.3662	.3435	.250		.136			
	3-4	1.341			.8671	.8804	.933		.983			




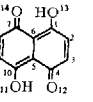
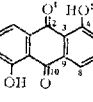
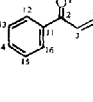
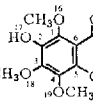
Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung rs	Abstand A_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	Lit.	π -Bindungsordnungen p_{rs}					
						HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.	PPP Lit.	
13 4,5-Benzo-tropon 	1-2	1.244		X	o)	.7074	.7217				
	2-3	1.461				.4442	.4287				
	3-4	1.378				.7880	.7944				
	4-5	1.488				.4842	.4817				
	5-6	1.449				.5887	.5896				
	6-7	1.409				.6958	.6953				
	7-8	1.384				.6267	.6275				
	5-10	1.389				.5293	.5312				
	14 2,3-Methylen-2,3-dihydro-naphtho-chinon-(1,4): 	1-2	1.484	8	X	p)	.3718	.3532			
		2-3	1.402	8			.6297	.6335			
3-4		1.378	8			.6664	.6658				
4-5		1.399	10			.6567	.6583				
1-10		1.210	7			.8663	.8674				
2-7		1.400	10			.5732	.5809				
15 Anthrachinon 		1-2	1.388	11	X	q)	.6596	.6612			
	2-3	1.386				.6639	.6629				
	3-4	1.382				.6332	.6368				
	4-5	1.484				.3512	.3352				
	5-6	1.213				.8039	.8102				
	4-7	1.401				.5837	.5894				
	16 2-Methyl-benz[<i>a</i>]-anthracen-chinon-(7.12): 	1-2	1.457	10	X	r)	.3504	.3343			
2-3		1.416	10			.6336	.6373				
3-4		1.376	12			.6630	.6620				
4-5		1.379	11			.6604	.6619				
5-6		1.377	11			.6629	.6620				
6-7		1.384	10			.6339	.6375				
7-8		1.511	10			.3495	.3337				
2-7		1.402	9			.5843	.5899				
8-9		1.484	9			.3645	.3469				
9-10		1.412	9			.6310	.6379				
1-10		1.516	10			.3488	.3322				
10-11		1.393	10			.5788	.5818				
11-12		1.366	12			.7195	.7187				
12-13		1.408	10			.5501	.5513				
13-14		1.441	11			.5565	.5560				
14-15		1.372	11			.7224	.7229				
15-16		1.387	12			.6036	.6032				
16-17		1.368	11			.7206	.7213				
17-18		1.439	10			.5627	.5615				
9-18		1.424	10			.5251	.5283				
13-18	1.413	10			.5156	.5152					
8-19	1.222	7			.7974	.8049					
1-20	1.213	8			.8057	.8121					
17 5a-Phenyl-5a,14c-dihydro-benz[<i>a</i>]indeno[2,1- <i>c</i>]-fluorendon-(5.10): 	1-2	1.218	5	X	s)	.8649	.866	ttt)	.800	ppp)	
	2-3	1.459				.3576	.270		.284		
	3-4	1.380				.6210	.621		.639		
	4-5	1.374				.6761	.644		.667		
	5-6	1.385				.6604	.650		.667		
	6-7	1.402				.6604	.678		.661		
	7-8	1.371				.6761	.655		.672		
	8-3	1.376				.6210	.650		.634		
	9-10	1.203				.8366					
	10-11	1.486				.2970					
	11-12	1.371				.6645					
	12-13	1.376				.6369					
	13-14	1.374				.6721					
	14-15	1.393				.6503					
	15-16	1.366				.6275					
	16-17	1.485				.4070					
	17-18	1.346				.7793					
	10-18	1.508				.3148					

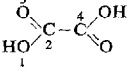
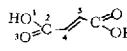
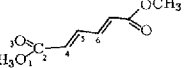
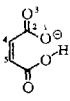



Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r _S	Abstand R ₁₂ [Å]	Standard- abweichung σ · 10 ³ [Å]	Methode *)	π-Bindungsordnungen p _{rs}						
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.			
17 Fortsetzung	11-16	1.402				.5678					
	18-19	1.448				.4095					
	19-20	1.406				.6045					
	20-21	1.372				.6807					
	21-22	1.367				.6566					
	22-23	1.373				.6566					
	23-24	1.404				.6807					
	24-19	1.397				.6045					
	18 Chalcon ⁺⁺)	1-2	1.204	6	X	t)	.7785				
		2-3	1.478	6			.4016				
3-4		1.319	6			.8242					
4-5		1.464	5			.4308					
5-6		1.404	5			.6012					
6-7		1.386	6			.6813					
7-8		1.368	6			.6564					
8-9		1.383	6			.6564					
9-10		1.384	6			.6813					
5-10		1.387	7			.6012					
2-11		1.499	5			.3370					
11-12		1.394	6			.6244					
12-13		1.384	5			.6755					
13-14		1.383	7			.6607					
14-15		1.368	7			.6607					
15-16	1.395	6			.6755						
11-16	1.385	6			.6244						
19 Phenol	1-2	1.3956	0.2	MW	u)	.6450	.6337	.623	uuu)	.645	vvv)
	2-3	1.3956	0.2			.6708	.6731	.673		.670	
	3-4	1.3956	0.2			.6641	.6626	.651		.665	
	1-7	1.379	1			.2484	.3033	.356		.251	
20 Desoxyanisoin	1-2	1.386	10	X	v)	.6450	.6337	.623	uuu)	.645	vvv)
	2-3	1.393				.6708	.6731	.673		.670	
	3-4	1.390				.6641	.6626	.651		.665	
	1-7	1.374				.2484	.3033	.356		.251	
	8-9	1.220				.8572	.8559				
	9-10	1.500				.3864	.3744				
	10-11	1.397				.6097	.6105				
	11-12	1.392				.6872	.6909				
	12-13	1.397				.6332	.6206				
	13-16	1.365				.2645	.3213				
	21 Hydrochinon	1-2	1.393	10	X	w)	.2392	.2879	.244	xxx)	
2-3		1.375				.6454	.6359	.645			
3-4		1.401				.6714	.6718	.671			
22 Brenzcatechin	1-2	1.372	10	X	x)	.2379	.2863	.239	xxx)		
	2-3	1.377				.6535	.6491	.651			
	3-4	1.395				.6643	.6606	.664			
	4-5	1.378				.6648	.6657	.665			
	2-7	1.389				.6257	.6051	.627			
23 Tetrachlorhydrochinon	1-2	1.337	9	X	y)		.2821				
	2-3	1.400	6				.6340				
	3-4	1.388	6				.6621				
	4-5	1.384	6				.6340				
	3-8	1.704	7				.1119				
	4-9	1.720	8				.1119				
24 Naphthohydrochinon	1-2	1.377	10	X	z)		.2950				
	2-3	1.353	7				.6892				
	3-4	1.419	10				.6094				
	2-7	1.428	7				.5280				
	7-8	1.399	8				.5607				
	8-9	1.360	9				.7219				
	9-10	1.385	13				.6042				
6-7	1.403	10				.5204					

Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_2	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	π -Bindungsordnungen p_{rs}				
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit. PPP Lit.	
25 Chloranilsäure 	1-2	1.225	4	X	aa)	.7957			
	2-3	1.506	7			.3016			
	3-4	1.346	6			.8072			
	4-5	1.446	6			.4012			
	3-8	1.320	5			.3559			
	4-9	1.719	5			.1097			
26 Ammonium-chloranilat-monohydrat 	1-2	1.243	6	X	bb)	.5899			
	2-3	1.535	8			.3093			
	3-4	1.401	6			.6240			
	4-5	1.407	9			.6240			
	3-8	1.253	8			.5898			
	4-9	1.741	6			.0975			
27 Tetrahydroxy- <i>p</i> -benzochinon 	1-2	1.229	5	X	cc)	.7872	.7908		
	2-3	1.478	5			.3682	.3500		
	3-4	1.342	5			.8063	.7946		
	4-5	1.345	5			.2543	.2950		
28 Naphthazarin ⁺⁺ 	1-2	1.470	10	X	dd)	.5207	.4842		
	2-3	1.380	10			.7839	.7767		
	3-4	1.390	10			.4219	.4842		
	4-5	1.470	10			.4056	.5205		
	5-6	1.455	10			.5177	.5292		
	1-6	1.375	10			.6314	.5204		
	1-13	1.325	9			.3111	.5462		
	4-12	1.310	9			.7351	.5462		
	29 1,5-Dihydroxy-anthracinon 	1-2	1.214	5	X	ee)	.7950	.7983	
		2-3	1.459	6			.3676	.3592	
3-4		1.395	6			.6081	.5989		
4-5		1.343	6			.2697	.3275		
4-6		1.399	7			.6345	.6192		
6-7		1.397	7			.6701	.6765		
7-8		1.365	7			.6563	.6519		
8-9		1.379	6			.6364	.6412		
9-10		1.495	6			.3511	.3352		
30 4-Methoxy-chalcon ⁺⁺ 		1-2	1.228	5	X	ff)		.7731	
	2-3	1.490	6				.4118		
	3-4	1.330	7				.8136		
	4-5	1.465	6				.4447		
	5-6	1.403	6				.5917		
	6-7	1.372	7				.6950		
	7-8	1.389	6				.6172		
	8-9	1.394	6				.6172		
	9-10	1.388	6				.6950		
	5-10	1.393	6				.5917		
	2-11	1.468	6				.3364		
	11-12	1.396	6				.6246		
	12-13	1.379	8				.6755		
	13-14	1.350	9				.6608		
	14-15	1.394	7				.6608		
	15-16	1.372	7				.6755		
	11-16	1.393	7				.6246		
8-17	1.350	5				.3199			
31 2-Hydroxy-1,3,4,7-tetramethoxy-xanthon 	1-2	1.389	2	X	gg)	.6401			
	2-3	1.401	3			.6081			
	3-4	1.386	3			.6234			
	4-5	1.404	2			.6216			
	5-6	1.399	2			.5727			
	1-6	1.417	2			.5739			
	6-7	1.470	2			.4044			
	7-8	1.470	2			.3719			
	8-9	1.390	3			.5871			
	5-10	1.369	2			.3182			
9-10	1.363	2			.3339				

Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_{rs}	Abstand r_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	Lit.	π -Bindungsordnungen p_{rs}							
						HMO (**)	HMO (***)	PPP	Lit.	PPP	Lit.	PPP	Lit.
43 Oxalsäure 	1-2	1.285	1	X	ss)	.3233	.3801						
	2-3	1.212	1			.8564	.8380						
	2-4	1.538	2			.2607	.2222						
44 Natriumoxalat- perhydrat	1-2	1.265	7	X	tt)		.6415						
	2-4	1.570	11				.2566						
45 Lithiumoxalat	1-2	1.258		X	tt)		.6415						
	2-4	1.561					.2566						
46 Kaliumoxalat- monohydrat	1-2	1.253	6	X	uu)		.6415						
	2-4	1.574	2				.2566						
47 Kaliumoxalat- monohydrat	1-2	1.2523	3.6 N		vv)		.6415						
	2-4	1.5698	1.7				.2566						
48 β -Fumarsäure 	1-2	1.290	5	X	ww)	.3106	.3649						
	2-3	1.228	4			.8125	.7977						
	2-4	1.490	6			.3739	.3446						
	4-5	1.315	7			.8572	.8771						
49 Fumarsäure	1-2	1.293		X	xx)	.3106	.3649						
	2-3	1.224				.8125	.7977						
	2-4	1.465				.3739	.3446						
	4-5	1.348				.8572	.8771						
50 Dimethyl- <i>trans</i> - <i>trans</i> -muconat ⁺) 	1-2	1.347	2	X	yy)		.3600						
	2-3	1.218					.7844						
	2-4	1.480					.3744						
	4-5	1.341					.8166						
	5-6	1.454					.4792						
51 Kaliumhydrogen- maleat ⁺⁺⁺⁾ 	1-2	1.284	3	X	zz)	.6310	.4725						
	2-3	1.235	3			.8130	.7561						
	2-4	1.498	3			.3733	.3398						
	4-5	1.348	4			.8493	.8819						
52 Maleinsäure- anhydrid 	1-2	1.388	5	X	aaa)	.2884	.3327						
	2-3	1.189				.8229	.8138						
	2-4	1.470				.3696	.3363						
	4-5	1.303				.8632	.8850						
53 Isoeremo- lacton ⁺) 	1-2	1.197	4	X	bbb)		.7610						
	2-3	1.379					.3600						
	3-4	1.400					.2990						
	4-5	1.454					.4571						
	5-6	1.339					.8208						
	2-6	1.466					.4065						
	4-7	1.324					.8309						
54 L-Ascorbinsäure ¹⁾ 	1-2	1.355	5	X	ccc)		.3543						
	2-3	1.216					.7659						
	2-4	1.452					.4006						
	4-5	1.361					.2398						
	4-6	1.338					.8308						
	6-7	1.321					.3457						

Tab. 3 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_s	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	π -Bindungsordnungen p_{rs}									
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.	PPP Lit.	PPP Lit.				
61 Fortsetzung	10-11	1.317				.5457								
	10-12	1.485				.3924								
	12-13	1.393				.6103								
	13-14	1.396				.6791								
	14-15	1.395				.6580								
	15-16	1.388				.6580								
	16-17	1.379				.6103								
	17-12	1.389				.6791								
	62 Bis-[<i>m</i> -chlor- benzoyl]-methan ⁺⁺⁺⁾	1-2	1.394	11	X	kkk)	.6099							
		2-3	1.395	10			.6785							
3-4		1.414	11			.6590								
4-5		1.391	12			.6531								
5-6		1.397	11			.6738								
1-6		1.381	10			.6111								
1-7		1.492	10			.3922								
7-8		1.299	10			.5457								
7-9		1.402	11			.6182								
9-10		1.397	9			.6182								
10-11		1.318	9			.5457								
10-12		1.482	10			.3922								
12-13		1.362	10			.6111								
13-14		1.401	10			.6738								
14-15		1.351	14			.6531								
15-16		1.407	11			.6590								
16-17		1.398	10			.6785								
17-12		1.373	11			.6099								
5-19		1.731	8			.1224								
14-18		1.727	8			.1224								
63 Bis-[<i>m</i> -brom- benzoyl]-methan ⁺⁺⁺⁾	1-2	1.410	7	X	lll)	.6099								
	2-3	1.389	10			.6786								
	3-4	1.397	10			.6588								
	4-5	1.375	9			.6542								
	5-6	1.392	9			.6750								
	1-6	1.400	9			.6109								
	1-7	1.457	9			.3922								
	7-8	1.306	8			.5457								
	7-9	1.393	8			.6182								
	5-19	1.901	7			.1083								
64 Calciumcarbonat ⁺⁺⁺⁾	1-2	1.294	4	X	mmm)	.5455								
65 Diammonium- croconat ⁺⁺⁺⁾	1-2	1.265	11	X	nnn)	.650	.6329	.686	xxx)					
	2-3	1.457	13			.416	.4235	.400						
66 Natrium- tropolonat ⁺⁺⁺⁾	1-2	1.278	5	X	ooo)	.5264								
	2-3	1.426	6			.5954								
	2-8	1.487	6			.4494								
	3-4	1.390	6			.6637								
	4-5	1.388	7			.6438								

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

**) Streitwieser-Heteroatomparameter^{13b)}: $h_{-\overline{O}} = 1.00$, $h_{-\overline{O}^-} = 2.00$, $h_{Cl} = 2.00$, $k_{C=O} = 1.414$, $k_{C-O} = 0.8$, $k_{C-Cl} = 0.5$.

***) Neue Sauerstoffparameter (10).

¹⁾ Alkylsubstituenten bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

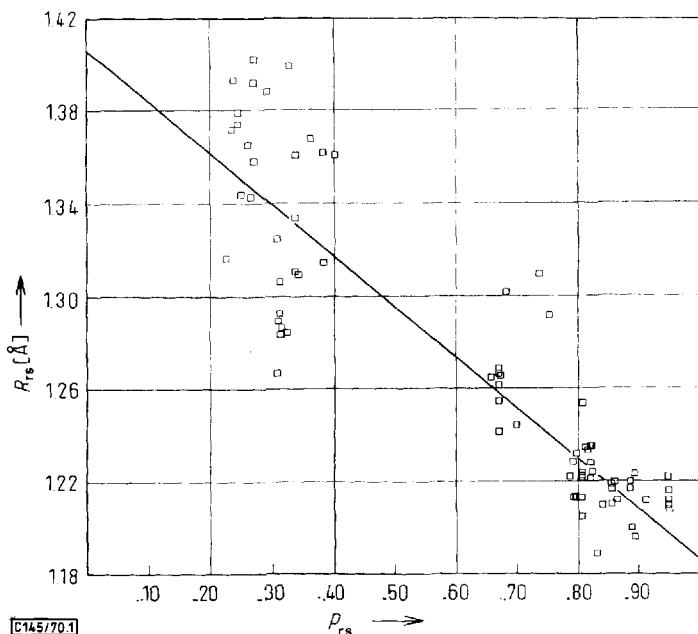
⁺⁺⁾ Als planar angenommen.

⁺⁺⁺⁾ Alle Sauerstoffatome als gleich angesetzt mit $h_{O} = 1.20$ und $k_{CO} = 1.10$.

- a) K. Tagaki und T. Oka, J. physic. Soc. Japan **18**, 1174 (1963).
 b) M. G. Krishna Pillai, J. Annamalai Univ. **B 25**, 126 (1964), C. A. **62**, 11 312h (1965).
 c) R. W. Kilb, C. C. Liu und E. B. Wilson, J. chem. Physics **26**, 1695 (1957).
 d) R. Nelson und L. Pierce, J. molecular Spectroscopy **18**, 344 (1965).
 e) R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen und S. H. Bauer, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 25**, S 152 (1969).
 f) E. A. Cherniack und C. C. Costain, J. chem. Physics **45**, 104 (1966).
 g) Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Fukuyama und M. Tanimoto, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 25**, S 127 (1969).
 h) S. M. Kruger, J. A. Kapecki, J. E. Baldwin und I. C. Paul, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 796.
 i) C. H. Wang, R. E. Marsh und V. Schomaker, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 131 (1964).
 j) J. Trotter, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 86 (1960).
 k) F. L. Hirshfeld und D. Rabinovich, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 989 (1967).
 l) D. Rabinovich, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 140.
 m) D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 127.
 n) D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt und E. Ubell, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 131.
 o) T. Hata, H. Shimanouchi und Y. Sasada, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 753.
 p) W. K. Grant und J. C. Speakman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 292 (1962).
 q) A. Prakash, Acta crystallogr. [Copenhagen] **22**, 439 (1967).
 r) R. P. Ferrier und J. Iball, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 513 (1966).
 s) A. L. Bednowitz, W. C. Hamilton, R. Brown, L. G. Donaruma, P. L. Southwick, R. Kropf und R. A. Stanfield, J. Amer. chem. Soc. **90**, 291 (1968).
 t) D. Rabinovich, J. chem. Soc. [London] **B 1970**, 11.
 u) H. Forest und B. P. Dailey, J. chem. Physics **45**, 1736 (1966).
 v) H. G. Normont und J. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 873 (1962).
 w) K. Maatmann-Moe, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 979 (1966).
 x) C. J. Brown, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 170 (1966).
 y) S. K. Sikka und R. Chidambaram, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 107 (1967).
 z) J. Gaultier und C. Hauw, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 1016 (1967).
- aa) E. K. Andersen, Acta crystallogr. [Copenhagen] **22**, 188, 191 (1967).
 bb) E. K. Andersen, Acta crystallogr. [Copenhagen] **22**, 196 (1967).
 cc) H. P. Klug, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 983 (1965).
 dd) C. Pascard-Billy, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 519 (1962).
 ee) D. Hall und C. L. Nobbs, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 927 (1966).
 ff) D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **B 1970**, 6.
 gg) G. H. Stout, T. Shun Liu und I. Singh, Tetrahedron [London] **25**, 1975 (1969).
 hh) B. Bak, D. Christensen, W. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Andersen und M. Schottländer, J. molecular Spectroscopy **9**, 124 (1962).
 ii) D. E. Williams und R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1660 (1964).
 jj) E. Mariuscelli und C. Pedone, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 175 (1968).
 kk) A. Almenningen, O. Bastiansen und T. Motzfeldt, Acta chem. scand. **23**, 2848 (1969).
 ll) R. F. Curl Jr., J. chem. Physics **30**, 1529 (1959).
- mm) I. Nahringsbauer, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 565 (1968).
 nn) I. Nahringsbauer, Acta chem. scand. **23**, 956 (1969).
 oo) D. W. Cruickshank, D. W. Jones und G. Walker, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1303.
 pp) E. J. Gabe und M. R. Taylor, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 418 (1966).
 qq) A. J. von Bommel und J. M. Bijvoet, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 61 (1958).
 rr) T. Hahn, Z. Kristallogr. **113**, 403 (1960).
 ss) R. G. Delaunay und J. A. Ibers, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 2423 (1969).
 tt) B. F. Pedersen und B. Pedersen, Acta chem. scand. **18**, 1454 (1964).
 uu) D. J. Hodgson und J. A. Ibers, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 469 (1969).
 vv) A. Sequeira, S. Srikantha und R. Chidambaram, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 26**, 77 (1970).
 ww) A. L. Bednowitz und B. Post, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 566 (1966).
 xx) C. J. Brown, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 1 (1966).
 yy) S. E. Filippakis, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 290.
 zz) S. F. Darlow und W. Cochran, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 1250 (1961).
- aaa) R. E. Marsh, E. Ubell und H. E. Wilcox, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 35 (1962).
 bbb) Y. L. Ott und E. N. Maslen, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 883 (1968).
 ccc) J. Hvoslef, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 23 (1968).
 ddd) R. Destro, G. Philipini, C. M. Gramaccioni und M. Simonetta, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 2465 (1969).
 eee) R. F. Bryan, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 1311.
 fff) H. H. Mills und J. C. Speakman, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4355.
 ggg) G. Ferguson und G. A. Sim, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 1262 (1961).
 hhh) M. Sundaralingam und L. H. Jensen, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 1053 (1965).
 iii) J. P. Schuefer und P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] **A 1966**, 528.
 jji) D. E. Williams, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 340 (1966).
 kkk) G. R. Engbreton und R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. **86**, 574 (1964).
 lll) D. E. Williams, W. L. Dumke und R. E. Rundle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 627 (1962).
 mmm) R. L. Sass, R. Vidale und J. Donohue, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 567 (1957).
 nnn) N. C. Baenziger und J. J. Hegenbarth, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3250 (1964).
 ooo) R. Shiono, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 42 (1961).
 ppp) H. Jensen und P. N. Skancke, Acta chem. scand. **22**, 2899 (1968).
 qqq) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. chem. Physics **44**, 759 (1966).
 rrr) S. Bratoc und S. Besainon, J. chem. Physics **34**, 1142 (1961).
 sss) J. W. Sidman, J. chem. Physics **27**, 429 (1957).
 ttu) M. J. S. Dewar und T. Morita, J. Amer. chem. Soc. **91**, 802 (1969).
 uuu) K. Nishimoto und L. S. Forster, Theoret. chim. Acta [Berlin] **4**, 155 (1966).
 vvv) G. Höfer, Acta chem. scand. **23**, 2589 (1969).
 www) D. S. Sappenfeld und M. Kreevoy, Tetrahedron [London] **19**, 157 (1963).
 xxx) H. Cignitti, Theoret. chim. Acta [Berlin] **5**, 169 (1966).

In Tab. 4 sind die zur Bestimmung des Bindungsparameters $k_{C=O}$ benötigten Größen zusammengestellt.

Die Werte für die einzelnen Bindungen streuen teilweise beträchtlich und sind mit einem unterschiedlichen Fehler behaftet. Die Mittelung dieser Werte für die einzelnen



Abbild. 1. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (5) für CO-Bindungen berechnet mit den Heteroatomparametern nach Streitwieser^{13b)}

Bindungen und der resultierenden Werte für die verschiedenen Verbindungen wurde mit den statistischen Formeln³²⁾ (8) und (9) durchgeführt.

$$\bar{\Delta\beta} = \frac{\sum_i \frac{\Delta\beta_i}{\sigma_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (8); \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (9)$$

Damit erhält man $k_{C=O} = 1.60 \pm 0.10$. Dieser Wert ist größer als der von Streitwieser^{13b)}, aber geringer als der von Derflinger und Lischka¹⁸⁾ abgeleitete Wert.

Die Größen zur Bestimmung des Einfachbindungsparameters k_{C-O} sind in Tab. 5 angegeben.

Man erhält durch statistische Mittelung nach (8) und (9) $k_{C-O} = 1.03 \pm 0.02$. Auch dieser Wert liegt zwischen denen von Streitwieser^{13b)} und Derflinger und Lischka¹⁸⁾.

³²⁾ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11 of the Chemical Society, London, Burlington House, 1958.

Die π -Bindungsordnungen, die mit den neuen Parametern (10) berechnet wurden, sind ebenfalls in Tab. 3 angegeben und in Abbild. 2 graphisch dargestellt. Als Cou-

$$\begin{aligned}
 h_{\overline{O}} &= 1.20 & k_{C=O} &= 1.60 \\
 h_{\overline{O}-} &= 2.10 & k_{C-O} &= 1.00 \\
 h_{Cl} &= 2.00 & k_{C-Cl} &= 0.5 \\
 h_{Br} &= 1.50 & k_{C-Br} &= 0.3
 \end{aligned} \tag{10}$$

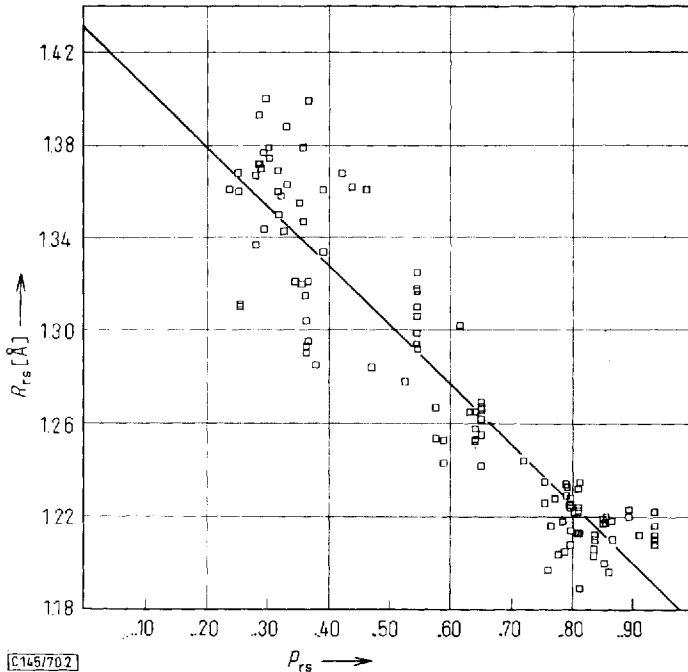
Tab. 4. Werte zur Bestimmung des Heteroatomparameters $k_{C=O}$ (Bezifferung der Atome wie in Tab. 3)

Verbindung	Bindung rs	p_{rs}^{HMO}	p_{rs}^{exp}	$\Delta p_{rs} \overline{\pi}$ ($p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO}$)	$\pi_{tu, rs}$	$\Delta \beta_{rs} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi_{tu, rs}}$	Fehler $\sigma_i =$ $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{0.295 \cdot \pi_{tu, rs}}$	
Acrolein	2-3	.4136	.390	-.024	-.1678	.143	.0617	
	3-4	.9059	.830	-.076	.0813	-1.935	.125	
Mittel:							-0.07	± 0.05
Acrolein	2-3	.4136	.342	-.072	-.1678	.429	.061	
	3-4	.9059	.830	-.076	.0813	-.935	.167	
Mittel:							0.27	± 0.06
Glyoxal	2-3	.2887	.200	-.089	-.1362	0.654	± 0.075	
Benzochinon	2-3	.3662	.366	.0002	-.106	-.0019	.192	
	3-4	.8671	.858	-.009	.0754	-.120	.360	
Mittel:							-0.03	± 0.17
Phenylcyclo- butendion	1-2	.4059	.413	.007	-.1464	-.0478	.139	
	2-3	.2655	.142	-.124	-.1294	.958	.157	
	3-4	.3451	.264	-.081	-.1039	.778	.196	
	1-4	.7272	.770	.043	-.1585	.272	.128	
	4-5	.4114	.440	.029	-.0240	-1.21	.848	
	5-6	.6048	.650	.045	.0103	4.36	1.98	
	6-7	.6805	.692	.011	-.0032	-3.44	6.36	
	7-8	.6569	.688	.031	.0028	11.0	7.26	
Mittel:							0.26	± 0.23
2,3-Methylen- 2,3-dihydro- naphthochinon- (1.4)	1-2	.3718	.343	-.029	-.1368	.212	.198	
	2-3	.6297	.620	-.010	.0243	-.412	1.12	
	3-4	.6664	.702	.036	-.0054	-6.67	5.03	
	4-5	.6567	.630	-.027	.0072	-3.75	4.72	
	2-7	.5732	.627	.054	.0670	.805	.507	
Mittel:							0.40	± 0.37
Anthrachinon	1-2	.6596	.667	.007	.0021	3.33	17.7	
	2-3	.6639	.675	.011	.0092	1.20	4.05	
	3-4	.6332	.688	.055	.0199	2.77	1.87	
	4-5	.3512	.343	-.008	-.1145	.070	.326	
	4-7	.5837	.623	.039	.0516	.755	.722	
Mittel:							0.25	± 0.29
Benz[<i>a</i>]- anthracen- chinon-(7.12)	1-2	.3504	.433	.083	-.1139	-.728	.298	
	2-3	.6336	.573	-.061	.0196	-3.11	1.73	
	3-4	.6630	.708	.045	.0105	4.28	3.87	
	4-5	.6604	.698	.038	.0008	47.5	37.3	
	5-6	.6629	.705	.042	.0110	3.82	3.39	
	6-7	.6339	.681	.047	.0185	2.54	1.83	
	7-8	.3495	.251	-.099	-.1115	.888	.304	
	2-7	.5843	.620	.036	.0505	.712	.604	
	8-9	.3645	.343	-.022	-.1254	.176	.243	
	9-10	.6310	.587	-.044	.0608	-.725	.502	
	1-10	.3488	.234	-.115	-.0302	3.81	1.12	
	10-11	.5788	.650	.071	.0087	8.16	3.89	
	11-12	.7195	.743	.023	.0133	1.73	3.06	
	12-13	.5501	.600	.050	-.0013	-38.5	26.1	
	13-14	.5565	.488	-.069	.0003	-230.	124.	
	14-15	.7224	.722	.000	.0009	0.0	41.4	
	15-16	.6036	.670	.066	.0014	47.1	29.	
16-17	.7206	.735	.014	.0034	4.12	10.95		
17-18	.5627	.495	-.068	-.0064	10.6	5.29		
9-18	.5251	.546	.021	.0171	1.23	1.98		
13-18	.5156	.583	.067	.0062	10.8	5.56		
Mittel:							0.18	± 0.15

lomb-Parameter wurden die Werte von *Derflinger* und *Lischka*¹⁸⁾ gewählt, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus der Anpassung an Lichtabsorptionsspektren bestimmt wurden.

Tab. 5. Werte zur Bestimmung des Heteroatomparameters k_{C-O} (Bezifferung der Atome wie in Tab. 3)

Verbindung	Bindung r_s	ρ_{rs}^{HMO}	ρ_{rs}^{exp}	$\Delta\rho_{rs} =$ $(\rho_{rs}^{exp} - \rho_{rs}^{HMO})$	$\pi_{tu,rs}$	$\frac{\Delta\rho_{rs}}{\pi_{tu,rs}} =$	Fehler $\sigma =$ $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{0.295 \cdot \pi_{tu,rs}}$
Furan	2-3	.8111	.760	-.051	-.1652	.307	.0205
	3-4	.5368	.522	-.015	.1586	-.0947	.0435
					Mittel: 0.23		± 0.02
Phenol	1-2	.6450	.675	.030	.0574	-.523	.593
	2-3	.6708	.650	-.021	.0115	-.183	.295
	3-4	.6641	.661	.003	-.0074	-.405	.458
				Mittel: -0.29		± 0.23	
Hydrochinon	2-3	.6454	.712	.067	-.0507	-1.32	.667
	3-4	.6714	.624	-.047	.0059	-7.95	5.74
					Mittel: -1.41		± 0.66
Brenz- catechin	2-3	.6535	.705	.051	-.0262	-1.94	1.29
	3-4	.6643	.644	-.020	-.0146	1.37	2.31
	4-5	.6648	.701	.036	.0010	306.	33.9
	2-7	.6257	.664	.038	-.1047	-.364	0.324
					Mittel: -0.42		± 0.66



Abbild. 2. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (11) für CO-Bindungen, berechnet mit den Heteroatomparametern (10)

Die Ausgleichsgerade (11) beträgt

$$R_{rs}^{\text{CO}} [\text{\AA}] = 1.431 - 0.257 p_{rs} \quad (11)$$

mit einer Standardabweichung von 0.023 \AA für 118 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.930. Die Beziehung ist gegenüber (5) wesentlich verbessert.

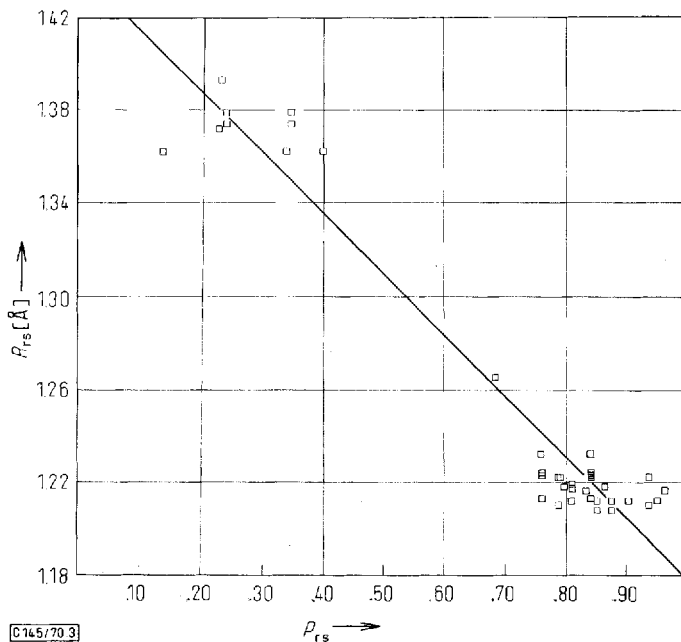
Der Korrelationskoeffizient ist nun besser als bei den CC- und CN-Bindungen (0.865)^{17,1)} und entspricht dem der PPP-SCF- π -Bindungsordnungen von CC-Bindungen¹⁷⁾ (0.935). Die Standardabweichung ist aber größer als bei den CC- oder CN-Bindungen (0.017 bzw. 0.019 \AA).

Der theoretische C_{sp^2} -O-Einfachbindungsabstand ergibt sich somit zu $1.431 \pm 0.023 \text{ \AA}$, während der theoretische C_{sp^2} =O-Doppelbindungsabstand für $p = 1.00$ $1.174 \pm 0.023 \text{ \AA}$ beträgt. Für den experimentell meßbaren C=O-Doppelbindungsabstand mit $p = 0.936$ ergibt (11) den Wert $1.180 \pm 0.023 \text{ \AA}$, der etwas kleiner als der experimentell beim Formaldehyd beobachtete Abstand von $1.208 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ist.

PPP-SCF- π -Bindungsordnungen

In Tab. 3 sind auch Literaturwerte von π -Bindungsordnungs-Berechnungen nach *Pariser, Parr* und *Pople*^{14, 15, 16)} aufgeführt. Diese Werte hängen nun ebenfalls von der Wahl der empirischen Integralparameter ab. Die graphische Darstellung der Werte von Tab. 3 in Abbild. 3 ergibt die Ausgleichsgerade (12) mit einer Standardabweichung

$$R_{rs}^{\text{PPP, CO}} [\text{\AA}] = 1.443 - 0.266 p_{rs} \quad (12)$$



Abbild. 3. PPP-SCF- π -Bindungsordnungs-Bindungsängen-Beziehung (12) für CO-Bindungen

von 0.017 \AA für 37 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.969. Diese Beziehung (12) erweist sich als statistisch besser als die HMO-Beziehungen (5) und (11).

Für den experimentellen C—O-Doppelbindungsabstand ergibt nun (12) $1.216 \pm 0.017 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für Formaldehyd und Aceton (s. Tab. 3).

CC-Bindungsabstände in CO-Hetero- π -systemen

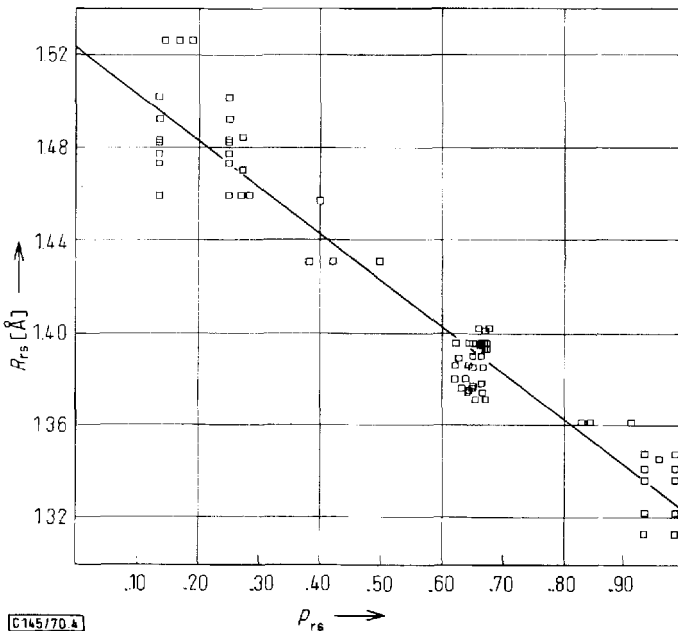
Die CC-Bindungsabstände der Tab. 3 ergeben in Kombination mit den entsprechenden HMO-Bindungsordnungen (berechnet mit den Parametern (10)) die Gleichung (13) mit einer Standardabweichung von 0.018 \AA für 283 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.934.

$$R_{rs}^{\text{HMO, CC(CO-Hetero)}} [\text{\AA}] = 1.600 - 0.320 p_{rs} \quad (13)$$

Diese Beziehung (13) weicht von der für CC-Bindungen gültigen Gleichung (7) nach oben hin ab, während bei den CC-Bindungen der CN- π -Systeme eine analoge Abweichung nach unten beobachtet wurde.

Die Ausgleichsgerade (14) der Abbild. 4 für CC-Bindungsabstände und PPP-SCF- π -Bindungsordnungen beträgt

$$R_{rs}^{\text{PPP, CC(CO-Hetero)}} [\text{\AA}] = 1.523 - 0.201 p_{rs} \quad (14)$$



Abbild. 4. PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (14) für CC-Bindungen in CO- π -Systemen

mit einer Standardabweichung von 0.015 Å für 70 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.964. Diese Beziehung stimmt gut mit der entsprechenden für reine CC- π -Bindungssysteme (15) überein¹⁷.

$$R_{rs}^{PPP,CC} [\text{Å}] = 1.531 - 0.205 p_{rs} \quad (15)$$

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

[145/70]