

Günter Häfelinger

MO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für Hetero- π -Systeme, III¹⁾

π -Systeme mit CN- und CO-Bindungen

Aus dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 29. April 1970)

■

Bindungslängen in Hetero- π -systemen, die sowohl CN- als auch CO-Bindungen enthalten, werden mit den zuvor erhaltenen π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen sowohl bei HMO-Berechnungen mit den neu abgeleiteten empirischen Heteroatomparametern als auch bei PPP-SCF- π -Berechnungen befriedigend beschrieben. Die Vorhersage von CO- und CC-Bindungslängen ist mit größerer Genauigkeit als bei CN-Bindungen möglich. Die in der I. Mitteil.²⁾ angegebene Beziehung für CN-Bindungen muß im Rahmen ihrer Fehlergrenze geändert werden zu

$$R_{rs}^{\text{CN, HMO}} [\text{Å}] = 1.460 - 0.209 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.021 Å für 308 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.790. Die entsprechende Beziehung für PPP-SCF- π -Bindungsordnungen lautet

$$R_{rs}^{\text{CN, PPP}} [\text{Å}] = 1.428 - 0.145 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.023 Å für 297 Werte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.704. — Für die CO-Bindungen muß nur die PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Längenbeziehung geringfügig abgeändert werden zu

$$R_{rs}^{\text{CO, PPP}} [\text{Å}] = 1.417 - 0.223 p_{rs}$$

mit einer Standardabweichung von 0.022 Å für 92 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.867.

MO- π -Bond Order-Bond Lengths Relations for Hetero- π -Systems, III¹⁾

π -Systems with CN- and CO-Bonds

Bond lengths in hetero- π -systems containing CN-bonds as well as CO-bonds can be satisfactorily predicted by HMO calculations with the new heteroatom parameters determined empirically or by PPP-SCF- π -calculations by means of the bond order-bond lengths relations obtained earlier. But the prediction is with greater accuracy possible for CO- and CC-bonds than for CN-bonds. The relation between HMO- π -bond orders and bond lengths for CN-bonds reported in a previous paper²⁾ has to be changed in the limit given by its standard deviation to

$$R_{rs}^{\text{CN, HMO}} [\text{Å}] = 1.460 - 0.209 p_{rs}$$

with a standard deviation of 0.021 Å for 308 points and a correlation coefficient of 0.790.

¹⁾ II. Mitteil.: G. Häfelinger, Chem. Ber. 103, 2922 (1970), vorstehend.

²⁾ G. Häfelinger, Chem. Ber. 103, 2902 (1970).

The corresponding relation for PPP-SCF- π -bond orders is

$$R_{rs}^{CN, PPP} [\text{\AA}] = 1,428 - 0,145 \rho_{rs}$$

with a standard deviation of 0,023 \AA for 297 points and a correlation coefficient of 0,704. — For CO-bonds only the PPP-SCF- π -bond order-lengths relation has to be changed slightly to

$$R_{rs}^{CO, PPP} [\text{\AA}] = 1,417 - 0,223 \rho_{rs}$$

with a standard deviation of 0,022 \AA for 92 points and a correlation coefficient of 0,867.

In den vorangegangenen Mitteilungen^{1,2)} wurden HMO- π -Bindungsordnungs-Bindungslängen-Beziehungen für Hetero- π -systeme bestimmt, die nur CN- oder CO-Bindungen enthielten. In dieser Arbeit sollen die erhaltenen Beziehungen an Verbindungen getestet werden, die nun sowohl CN- als auch CO-Bindungen enthalten. In Tab. 1 sind entsprechende Verbindungen zusammengestellt, deren Bindungsabstände experimentell mit einer Standardabweichung von höchstens 0.013 \AA bestimmt wurden. Die Tabelle enthält als biochemisch bedeutsame Verbindungsklassen Amide, die Nucleobasen mit ihren Abbauprodukten sowie Flavine.

1. HMO- π -Bindungsordnungen

Die Berechnung^{*)} der HMO- π -Bindungsordnungen erfolgte mit den von *Streitwieser*³⁾ vorgeschlagenen Heteroatomparametern (1) sowie mit den nach der bereits beschriebenen Methode^{1,2)} aus Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten und CC- π -Bindungsordnungen bestimmten neuen Bindungsintegralparametern (2) jeweils ohne Berücksichtigung der Überlappung oder eines induktiven Hilfsparameters.

$$\left. \begin{array}{ll} h_{\overline{N}-} = 0.50 & k_{C-N} = 1.00 \\ h_{\overline{N}-} = 1.50 & k_{C-N} = 0.80 \\ h_{\overline{O}-} = 1.00 & k_{C=O} = 1.414 \\ h_{\overline{O}-} = 2.00 & k_{C-O} = 0.80 \\ h_{Cl} = 2.00 & k_{C-Cl} = 0.40 \end{array} \right\} (1)$$

$$\left. \begin{array}{ll} h_{\overline{N}-} = 0.80 & k_{C=N} = 1.10 \\ h_{\overline{N}-} = 1.50 & k_{C-N} = 1.00 \\ h_{\overline{N}^{\oplus}-} = 2.00 & k_{C=N^{\oplus}} = 1.10 \\ h_{\overline{O}-} = 1.20 & k_{C=O} = 1.60 \\ h_{\overline{O}-} = 2.10 & k_{C-O} = 1.00 \\ h_{Cl} = 2.00 & k_{C-Cl} = 0.40 \end{array} \right\} (2)$$

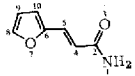
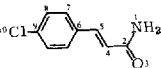
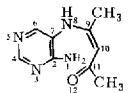
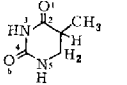
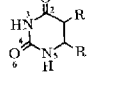
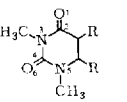
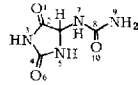
Die Coulomb-Integral-Heteroatomparameter h_X wurden im neuen Parametersatz (2) von *Derflinger* und *Lischka*⁴⁾ übernommen.

*) Die Rechnungen wurden mit einem HMO-FORTRAN-Programm von *I. Brauman* und *A. Streitwieser* am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen mit einem CDC 3300-Computer durchgeführt.

3) *A. Streitwieser Jr.*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 135, J. Wiley & Sons, New York 1961.

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

Tab. 1 (Forts.)

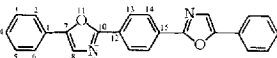
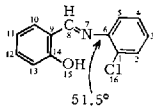
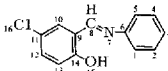
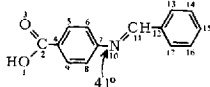
Nr. Verbindung	Bindung r_{rs}	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	π -Bindungsordnungen p_{rs}				
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.	
24 <i>trans</i> -3-[Furyl-(2)]-acrylamid 	1-2	1.326	3	X	x)		.4185		
	2-3	1.236	3				.7480		
	2-4	1.487	4				.3998		
	4-5	1.320	4				.8057		
	5-6	1.441	4				.4752		
	6-7	1.378	4				.3908		
	7-8	1.384	5				.4537		
	8-9	1.332	7				.7503		
	9-10	1.405	6				.6018		
	6-10	1.364	5				.6838		
	25 <i>p</i> -Chlor-zimtsäureamid 	1-2	1.318	4	X	y)		.4228	
2-3		1.247	3				.7565		
2-4		1.487	5				.3815		
4-5		1.298	5				.8360		
5-6		1.473	5				.4279		
6-7		1.391	5				.6019		
7-8		1.387	5				.6826		
8-9		1.373	5				.6511		
9-10		1.745	3				.1285		
26 2-[4-Amino-pyrimidyl-(5-amino)-penten-(2)-on-(4)] [†] 		1-2	1.37	10	X	z)		.4230	
	2-3	1.34					.5931		
	3-4	1.33					.6360		
	4-5	1.31					.6492		
	5-6	1.36					.6072		
	6-7	1.37					.6663		
	2-7	1.40					.5498		
	7-8	1.42					.3362		
	8-9	1.37					.4883		
	9-10	1.37					.7688		
	10-11	1.41					.4823		
	11-12	1.26					.8027		
27 Dihydrothymin [†] 	1-2	1.212	2	X	aa)		.8395		
	2-3	1.358	3				.4266		
	3-4	1.383	2				.3845		
	4-5	1.326	2				.4266		
	4-6	1.235	2				.7578		
	28 Photodimeres von Uracil [†] 	1-2	1.217	3	X	bb)		.8395	
2-3		1.359					.4266		
3-4		1.390					.3845		
4-5		1.336					.4266		
4-6		1.225					.7578		
1'-2'		1.220					.8395		
2'-3'		1.364					.4266		
3'-4'		1.397					.3845		
4'-5'		1.332					.4266		
4'-6'		1.230					.7578		
29 Photodimeres C von 1,3-Dimethylthymin [†] 	1-2	1.208	3	X	cc)		.8395		
	2-3	1.378					.4266		
	3-4	1.416					.3845		
	4-5	1.343					.4266		
	4-6	1.218					.7578		
	30 DL-Allantoin [†] 	1-2	1.219	4	X	dd)		.8395	
2-3		1.362					.4266		
3-4		1.397					.3845		
4-5		1.241					.4266		
4-6		1.219					.7578		
7-8		1.368					.3703	.4213	.359
8-9		1.335					.3703	.4213	.359
9-10		1.248					.7958	.7470	.832

Tab. 1 (Forts.)

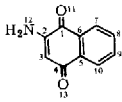
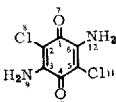
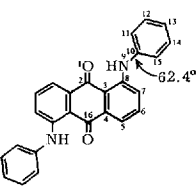
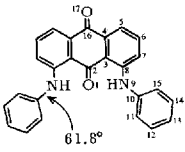
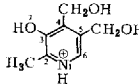
Nr. Verbindung	Bindung rs	Abstand R _{rs} [Å]	Standard- abweichung σ · 10 ³ [Å]	Methode *)	π-Bindungsordnungen p _{rs}			
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.
31 Barbitursäure ⁺ (wasserfrei)	1-2	1,196	6	X ee)	.8686	.8399		
	2-3	1,381			.3723	.4259		
	3-4	1,357			.3488	.3892		
	4-5	1,229			.8088	.7691		
32 Dihydrat ⁺	1-2	1,215	10	X ff)	.8686	.8399		
	2-3	1,378			.3723	.4259		
	3-4	1,367			.3488	.3892		
	4-5	1,217			.8088	.7691		
33 5,5-Diäthyl- barbitursäure ⁺	1-2	1,213	3	X gg)	.8686	.8399		
	2-3	1,378	6		.3723	.4259		
	3-4	1,378	6		.3488	.3892		
	4-5	1,212	2		.8088	.7691		
34 5-Äthyl-5-[1- methyl-buten-(1)- yl]-barbitursäure ⁺	1-2	1,221	5	X hh)	.8686	.8399		
	2-3	1,363	6		.3723	.4259		
	3-4	1,380	7		.3488	.3892		
	4-5	1,204	3		.8088	.7691		
35 5,5-Dihydroxy- barbitursäure ⁺	1-2	1,221	4	X ii)	.8686	.8399		
	2-3	1,371	4		.3723	.4259		
	3-4	1,375	5		.3488	.3892		
	4-5	1,209	6		.8088	.7691		
36 Ammonium- barbiturat	1-2	1,240	13	X jj)		.6879		
	2-3	1,397	11			.3704		
	3-4	1,364	11			.4062		
	4-5	1,234	11			.7528		
	2-9	1,414	11			.6879		
37 Äthyl-2-imino-4- oxo-5-phenyl- imidazolidin-1- carboimidat	1-2	1,225	1	X kk)		.8446		
	2-3	1,355	1			.4147		
	3-4	1,334	1			.4607		
	4-5	1,310	1			.6429		
	4-6	1,372	1			.4584		
	6-7	1,392	2			.4320		
	7-8	1,259	3			.7308		
	7-9	1,337	3			.4011		
38 α-Pyridoin	1-2	1,334	5	X ll)		.6508		
	2-3	1,380	6			.6598		
	3-4	1,384	7			.6509		
	4-5	1,384	6			.6850		
	5-6	1,405	5			.5969		
	1-6	1,349	5			.5758		
	6-7	1,464	5			.4273		
	7-8	1,367	5			.2902		
	7-9	1,370	7			.7421		
39 p-Amino-benzoe- säure	1-2	1,315	6	X mm)		.3641		
	2-3	1,236				.7900		
	2-4	1,455				.3513		
	4-5	1,399				.6134		
	5-6	1,370				.6939		
	6-7	1,400				.6072		
	7-10	1,378				.3834		

Tab. 1 (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.									
40 4-Benzyliden- amino-benzoe- säure ⁺⁺)	1-2	1.293	8-15	X	nn)	.3665	.7970	.3361	.6211								
	2-3	1.248															
	2-4	1.484															
	4-5	1.408															
	5-6	1.374															
	6-7	1.386															
	7-8	1.410															
	8-9	1.382															
	4-9	1.389															
	7-10	1.431															
	10-11	1.281															
	11-12	1.461															
	12-13	1.401															
	13-14	1.396															
	14-15	1.386															
	15-16	1.392															
	16-17	1.381															
12-17	1.389																
41 N-[5-Chlor- salicyliden]-anilin	1-2	1.385	6	X	oo)	.6804	.6808	.6571	.6570								
	2-3	1.409															
	3-4	1.401															
	4-5	1.370															
	5-6	1.415															
	1-6	1.400															
	6-7	1.414															
	7-8	1.292															
	8-9	1.438															
	9-10	1.412															
	10-11	1.385															
	11-12	1.400															
	12-13	1.379															
	13-14	1.392															
	14-9	1.416															
	14-15	1.364															
	11-16	1.752															
42 2-Chlor-N- salicyliden- anilin ⁺⁺)	1-2	1.391	4.2	X	pp)	.6757 ⁺⁺⁺)	.6645	.6578	.6656								
	2-3	1.376															
	3-4	1.379															
	4-5	1.369															
	5-6	1.384															
	6-7	1.421															
	7-8	1.288															
	8-9	1.452															
	9-10	1.400															
	10-11	1.385															
	11-12	1.368															
	12-13	1.388															
	13-14	1.394															
	9-14	1.391															
	14-15	1.365															
	1-16	1.737															
	43 1.4-Bis-[5-phenyl- oxazolyl-(2)]- benzol	1-2								1.394	3	X	qq)	.6089	.6793	.6579	.3400
2-3		1.384															
3-4		1.377															
1-7		1.454															
7-8		1.347															
8-9		1.384															
9-10		1.294															
10-11		1.360															
7-11		1.378															
10-12		1.459															
12-13		1.398															
13-14		1.377															
14-15		1.397															



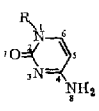


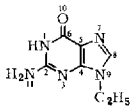
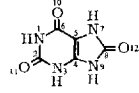
Tab. 1 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_{rs}	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode*)	π -Bindungsordnungen p_{rs}				
					Lit. HMO**) HMO***) PPP Lit. PPP Lit.				
44 2-Amino-naphtho- chinon-(1.4) 	1-2	1.487	9	X	rr)	.3376	.3012		
	2-3	1.349	9			.7958	.7691		
	3-4	1.448	9			.4258	.4328		
	4-5	1.485	9			.3406	.3229		
	5-6	1.385	9			.5869	.5920		
	6-1	1.486	9			.3495	.3346		
	6-7	1.408	9			.6338	.6372		
	7-8	1.387	9			.6615	.6608		
	8-9	1.387	10			.6626	.6640		
	9-10	1.373	10			.6597	.6586		
	5-10	1.403	9			.6379	.6424		
	1-11	1.208	8			.8133	.8256		
	2-12	1.356	9			.3581	.4474		
	4-13	1.224	8			.7739	.7707		
45 3,6-Dichlor-2,5- diamino- <i>p</i> -benzo- chinon 	1-2	1.409	7	X	ss)	.4162	.4304		
	2-3	1.383	7			.8003	.7700		
	3-4	1.522	7			.3294	.2910		
	1-7	1.237	7			.7852	.7846		
	2-8	1.727	5			.1137	.1005		
	3-9	1.341	7			.3499	.4443		
46 1,5-Dianilino- anthrachinon ⁺⁺) 	1-2	1.256	10	X	tt)		.7932		
	2-3	1.449					.3680		
	3-4	1.409					.5847		
	4-5	1.382					.6419		
	5-6	1.372					.6470		
	6-7	1.386					.6828		
	7-8	1.414					.6021		
	3-8	1.415					.5829		
	8-9	1.368					.3937		
	9-10	1.440					.1674		
	10-11	1.378					.6566		
	11-12	1.357					.6688		
	12-13	1.392					.6653		
	13-14	1.368					.6653		
14-15	1.383					.6688			
10-15	1.394					.6566			
4-16	1.510					.3356			
47 1,8-Dianilino- anthrachinon ⁺⁺) 	1-2	1.250	12	X	uu)		.7807		
	2-3	1.467					.3644		
	3-4	1.402					.5853		
	4-5	1.377					.6402		
	5-6	1.348					.6480		
	6-7	1.384					.6822		
	7-8	1.401					.6023		
	3-8	1.432					.5845		
	8-9	1.358					.3924		
	9-10	1.435					.1674		
	10-11	1.371					.6566		
	11-12	1.394					.6688		
	12-13	1.364					.6653		
	13-14	1.374					.6653		
	14-15	1.397					.6688		
	10-15	1.397					.6566		
4-16	1.495					.3380			
16-17	1.218					.8070			
48 Pyridoxinhydro- chlorid ⁺) 	1-2	1.345	5	X	vv)		.5436		
	2-3	1.368					.6491		
	3-4	1.379					.6257		
	4-5	1.409					.6596		
	5-6	1.358					.6833		
	1-6	1.325					.5440		
	3-7	1.354					.2839		

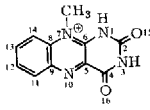
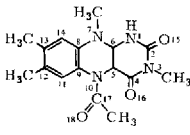
Tab. 1 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung rs	Abstand R _{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode*)	π -Bindungsordnungen ρ_{rs}						
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP	Lit.	PPP	
49 2,6-Dihydroxy- pyridinhydro- chlorid	1-2	1.351	5	X	ww)	.4893	.6381	.6628	.2491		
	2-3	1.381	3								
	3-4	1.383	3								
	6-7	1.319	4								
50 Parabensäure	1-2	1.381	4	X	xx)	.3881	.7706	.4122	.8242	.2233	
	2-3	1.212	4								
	1-7	1.360	4								
	7-8	1.212	3								
	7-5	1.541	5								
51 Alloxan	2-3	1.388	5	X	yy)	.3515	.3916	.3576	.4144	.2690	.2353
	3-4	1.364									
	4-5	1.521									
	2-7	1.219									
	4-8	1.213									
	5-9	1.186									
52 Dialursäure	1-2	1.352	3	N	zz)	.3631	.4125	.3659	.4090	.3583	.3896
	2-3	1.350	3								
	3-4	1.375	3								
	4-5	1.416	3								
	5-6	1.357	4								
	1-6	1.370	3								
	2-7	1.228	4								
	4-8	1.250	4								
	5-9	1.360	4								
	6-10	1.311	4								
53 Uracil	1-2	1.371	2	X	aaa)	.3619	.4048	.336	.340	.421	.411
	2-3	1.376									
	3-4	1.371									
	4-5	1.430									
	5-6	1.340									
	1-6	1.358									
	2-7	1.215									
	4-8	1.245									
54 Thyminmono- hydrat ¹⁾	1-2	1.355	9	X	bbö)	.3619	.4048	.413	.394	.376	.332
	2-3	1.361	8								
	3-4	1.391	6								
	4-5	1.447	9								
	5-6	1.349	9								
	1-6	1.382	7								
	2-7	1.234	7								
	4-8	1.231	8								
55 1-Methyl-thymin ²⁾	1-2	1.379	4	X	ccc)	.3619	.4048	.413	.394	.376	.332
	2-3	1.379									
	3-4	1.375									
	4-5	1.432									
	5-6	1.346									
	1-6	1.383									
	2-7	1.225									
	4-8	1.237									
56 Cytosin	1-2	1.374	3	X	ddd)	.3750	.4079	.4734	.391	.452	.702
	2-3	1.364									
	3-4	1.337									
	4-5	1.424									
	5-6	1.342									
	6-1	1.357									
	2-7	1.234									
	4-8	1.330									

Tab. 1 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung σ	Abstand R_{RS} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	Lit. HMO **)	π -Bindungsordnungen p_{rs}					
						HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.			
57 Cytidin [†]) 	1-2	1.379	6	XX	eee)	.3750	.4079	.4734	ttt)	.391	rrr)
	2-3	1.361	6			.4220	.4625	.4642		.452	
	3-4	1.335	6			.6814	.5809	.6418		.702	
	4-5	1.420	7			.5210	.5432	.4160		.436	
	5-6	1.345	7			.7932	.7549	.7842		.810	
	1-6	1.368	6			.4254	.5017	.5440		.485	
	2-7	1.246	5			.7632	.7229	.6440		.717	
	4-8	1.333	7			.3727	.4698	.5854		.446	
58 1-Methyl- cytosin [†])	1-2	1.400	4	X	fff)	.3750	.4079	.4734	ttt)	.391	rrr)
	2-3	1.359				.4220	.4625	.4642		.452	
	3-4	1.338				.6814	.5809	.6418		.702	
	4-5	1.436				.5210	.5432	.4160		.436	
	5-6	1.343				.7932	.7549	.7842		.810	
	1-6	1.373				.4254	.5017	.5440		.485	
	2-7	1.240				.7632	.7229	.6440		.717	
	4-8	1.346				.3727	.4698	.5854		.446	
59 Isocytosin A 	1-2	1.357	3	X	ggg)	.4384	.4907	.4981	ttt)		
	2-3	1.333				.6937	.6010	.6356			
	3-4	1.363				.4712	.4536	.4759			
	4-5	1.438				.4457	.4446	.3454			
	5-6	1.331				.8298	.8077	.8563			
	1-6	1.358				.4095	.4641	.4229			
	2-7	1.323				.4102	.4919	.5237			
	4-8	1.248				.6968	.7078	.6506			
60 Isocytosin B 	1-2	1.330	3	X	ggg)	.6700	.5849	.6230	ttt)		
	2-3	1.369				.4391	.4941	.4942			
	3-4	1.375				.3624	.4032	.4296			
	4-5	1.422				.4878	.4618	.3912			
	5-6	1.356				.7572	.7744	.8190			
	1-6	1.350				.5526	.5356	.4866			
	2-7	1.324				.4139	.4952	.6340			
	4-8	1.246				.7252	.7196	.7708			
61 9-Äthyl-guanin [†]) 	1-2	1.388	7	X	hhh)		.4786	.417	rrr)		
	2-3	1.326					.6115	.720			
	3-4	1.357					.4557	.430			
	4-5	1.388					.6455	.649			
	5-6	1.412					.4209	.364			
	6-1	1.400					.4053	.425			
	5-7	1.393					.4642	.531			
	7-8	1.302					.7224	.759			
	8-9	1.376					.5306	.490			
	4-9	1.375					.4657	.470			
	6-10	1.233					.7326	.740			
2-11	1.335					.4843	.417				
62 Harnsäure 	1-2	1.369	5	X	iii)		.4069				
	2-3	1.383					.4149				
	3-4	1.360					.3922				
	4-5	1.364					.7113				
	5-6	1.410					.4485				
	1-6	1.401					.3928				
	5-7	1.388					.2998				
	7-8	1.361					.4536				
	8-9	1.378					.4231				
	4-9	1.361					.4197				
	6-10	1.246					.7225				
	2-11	1.237					.7451				
8-12	1.252					.7092					
63 1.3.7.9-Tetra- methyl-harnsäure [†])	1-2	1.369	11	X	jjj)		.4069				
	2-3	1.387					.4149				
	3-4	1.356					.3922				
	4-5	1.349					.7113				
	5-6	1.412					.4485				
	1-6	1.405					.3928				
	5-7	1.386					.2998				
	7-8	1.353					.4536				

Tab. 1 (Forts.)

Nr. Verbindung	Bindung r_{rs}	Abstand R_{rs} [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Methode *)	π -Bindungsordnungen ρ_{rs}				
					Lit. HMO **)	HMO ***)	PPP Lit.	PPP Lit.	
63 Fortsetzung	8-9	1.407				.4231			
	4-9	1.369				.4197			
	6-10	1.237				.7225			
	2-11	1.209				.7451			
	8-12	1.227				.7092			
64 10-Methyl-isoalloxazinhydrobromiddihydrat ^{†)}	1-2	1.408	7	X	kkk)	.3947	.400	uuu)	
	2-3	1.379				.3984	.400		
	3-4	1.388				.4082	.473		
	4-5	1.489				.3196	.284		
	5-6	1.422				.4890	.372		
	1-6	1.364				.4535	.712		
	6-7	1.388				.5899	.488		
	7-8	1.386				.5229	.400		
	8-9	1.407				.4934	.573		
	9-10	1.376				.5667	.461		
	9-11	1.411				.5430	.567		
	11-12	1.348				.7273	.722		
	12-13	1.415				.5977	.611		
	13-14	1.362				.7195	.711		
	14-8	1.419				.5625	.590		
	2-15	1.209				.7621	.772		
	4-16	1.211				.7867	.789		
	5-10	1.299				.6961	.794		
									
65 Flavin-Naphthalindio1-(2.7)-Molekülkomplex ^{††)}	1-2	1.378	7	X	lll)	.3947	.400	uuu)	
	2-3	1.364				.3984	.400		
	3-4	1.359				.4082	.473		
	4-5	1.467				.3196	.284		
	5-6	1.440				.4890	.372		
	1-6	1.362				.4535	.712		
	6-7	1.330				.5899	.488		
	7-8	1.390				.5229	.400		
	8-9	1.422				.4934	.573		
	9-10	1.357				.5667	.461		
	5-10	1.302				.6961	.794		
	9-11	1.414				.5430	.567		
	11-12	1.352				.7273	.722		
	12-13	1.414				.5977	.611		
	13-14	1.374				.7195	.711		
	8-14	1.398				.5625	.590		
	2-15	1.213				.7621	.772		
	4-16	1.225				.7867	.789		
66 3.7.8.10-Tetra-methyl-5-acetyl-1.5-dihydroalloxazin ^{††)}	1-2	1.363	5	X	mmm)	.4090			
	2-3	1.358				.4090			
	3-4	1.413				.3857			
	4-5	1.419				.4762			
	5-6	1.362				.6993			
	1-6	1.377				.4181			
	6-7	1.360				.4059			
	7-8	1.424				.3259			
	8-9	1.393				.5886			
	9-10	1.425				.3171			
	5-10	1.433				.2410			
	9-11	1.384				.6468			
	11-12	1.394				.6493			
	12-13	1.389				.6711			
	13-14	1.395				.6488			
	8-14	1.392				.6468			
	2-15	1.223				.7468			
	4-16	1.226				.7068			
	10-17	1.366				.4585			
	17-18	1.208				.8052			
									

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

**) HMO-Berechnung mit den Streitwieser-Heteroatomparametern (1).

***) HMO-Berechnung mit den neuen Heteroatomparametern (2).

†) Alkylsubstituenten nicht bei der Berechnung berücksichtigt.

††) Verdillungen um den Winkel θ durch $\beta = \beta_0 \cdot \cos \theta$ berücksichtigt.

†††) Planare Struktur angenommen.

Literatur zu Tab. 1

- a) R. J. Kurland und E. B. Wilson, *J. chem. Physics* **27**, 585 (1957).
 b) B. F. Pedersen, *Acta chem. scand.* **21**, 1415 (1967).
 c) D. O. Hughes und R. W. H. Small, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **15**, 933 (1957).
 d) D. R. Davies und R. A. Pasternak, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **9**, 334 (1956).
 e) P. C. Chieh, E. Subramanian und J. Trotter, *J. chem. Soc.* [London] **A** 1970, 179.
 f) P. C. Chieh und J. Trotter, *J. chem. Soc.* [London] **A** 1970, 184.
 g) R. Degelth und R. E. Marsh, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **12**, 1007 (1959).
 h) P. Groth, *Acta chem. scand.* **23**, 3155 (1969).
 i) E. Stetten, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 172 (1970).
 j) J. Donohue und R. E. Marsh, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **15**, 941 (1962).
 k) H. L. Ammon und L. H. Jensen, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **23**, 805 (1967).
 l) F. P. van Remoortere und F. P. Boer, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **A** **25**, S]145 (1969).
 m) B. H. Bracher und R. W. H. Small, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **23**, 410 (1967).
 n) J. W. Turley, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **A** **25**, S 130 (1969).
 o) A. Caron und J. Donohue, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 404 (1969).
 p) R. Mason, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **14**, 720 (1961).
 q) G. S. D. King, *J. chem. Soc.* [London] **B** 1969, 1224.
 r) E. M. Ayrst und J. R. C. Duke, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **7**, 588 (1954).
 s) C. J. Brown, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **21**, 442 (1966).
 t) W. R. Krigbaum, R. J. Roe und J. D. Woods, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **24**, 1304 (1968).
 u) S. E. Filippakis, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, *J. chem. Soc.* [London] **1967**, 297.
 v) T. Takano, Y. Sasada und M. Kakudo, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **21**, 514 (1966).
 w) Y. Takaki, Y. Sasada und T. Watanabé, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **13**, 693 (1960).
 x) L. Leiserowitz und D. Rabinovich, *J. chem. Soc.* [London] **A** 1969, 2367.
 y) D. Rabinovich, *J. chem. Soc.* [London] **A** 1969, 2361.
 z) J. Silverman und N. F. Yannoni, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **18**, 756 (1965).
 aa) S. Furberg und L. H. Jensen, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 470 (1968).
 bb) E. Adnan, M. P. Gordon und L. H. Jensen, *Chem. Commun.* **1968**, 1019.
 cc) N. Camerman, D. Weinblum und S. C. Nyburg, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 982 (1969).
 dd) D. Mootz, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 726 (1965).
 ee) W. Bolton, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **16**, 166 (1963).
 ff) G. A. Jeffrey, S. Ghose und J. O. Warwicker, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **14**, 881 (1961).
 gg) B. M. Craven, E. A. Vizzini und M. M. Rodrigues, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 1978 (1969).
 hh) B. M. Craven und C. Cusatis, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 2291 (1969).
 ii) D. Mootz und G. A. Jeffrey, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 717 (1965).
 jj) B. M. Craven, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 282 (1964).
 kk) L. A. Plastas und J. M. Stewart, *Chem. Commun.* **1969**, 1038.
 ll) T. Ashida, S. Hirokawa und Y. Okaya, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **18**, 122 (1965).
 mm) T. F. Lai und R. E. Marsh, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **22**, 885 (1967).
 nn) H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Chem. Commun.* **1969**, 472.
 oo) J. Bregman, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 2068.
 pp) J. Bregman, L. Leiserowitz und K. Osaki, *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 2086.
 qq) J. Ambats und R. E. Marsh, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 942 (1965).
 rr) J. Gaultier und C. Hauw, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 419 (1969).
 ss) S. Kulpe, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 1411 (1969).
 tt) M. Bailey und C. J. Brown, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **22**, 488 (1967).
 uu) M. Bailey und C. J. Brown, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **22**, 493 (1967).
 vv) F. Hanic, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **21**, 332 (1966).
 ww) S. A. Mason, J. C. B. Whiter und A. Woodlock, *Tetrahedron Letters* [London] **59**, 5219 (1969).
 xx) D. R. Davies und J. J. Blum, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **8**, 129 (1955).
 yy) C. Singh, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 759 (1965).
 zz) B. M. Craven und T. M. Sabine, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 1970 (1969).
 aaa) R. F. Stewart und L. H. Jensen, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **23**, 1102 (1966).
 bbb) R. Gerdil, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **14**, 333 (1961).
 ccc) K. Hoogsteen, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **16**, 28 (1963).
 ddd) D. L. Barker und R. E. Marsh, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1581 (1964).
 eee) S. Furberg, C. S. Petersen und C. Rømming, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **18**, 313 (1965).
 fff) F. S. Mathews und A. Rich, *Nature* [London] **201**, 179 (1964).
 ggg) B. D. Sharma und J. F. McConnell, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 797 (1965).
 hhh) E. J. O'Brien, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **23**, 92 (1967).
 iii) H. Ringertz, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **20**, 397 (1966).
 jjj) D. J. Sutor, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **16**, 97 (1963).
 kkk) B. L. Trus und C. J. Fritchie Jr., *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B** **25**, 1911 (1969).
 lll) C. A. Langhoff und C. J. Fritchie Jr., *Chem. Commun.* **1970**, 21.
 mmm) R. Norrestam, P. Kierkegaard, B. Stensland und L. Torbjousson, *Chem. Commun.* **1969**, 1250.
 ooo) H. Julg und P. Carles, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **7**, 103 (1967).
 ppp) A. Julg und P. Carles, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **1**, 140 (1963).
 qqq) J. Ladik und K. Appel, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **4**, 132 (1966).
 rrr) S. Fraga und C. Valdemoro, *Structure and Bonding*, Vol. 4, S. 27. Springer Verlag, Berlin 1968.
 sss) A. Denis und A. Pullman, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **7**, 110 (1967).
 ttt) H. Morita und S. Nagakura, *Theoret. chim. Acta* [Berlin] **11**, 279 (1968).
 uuu) J. L. Fox, K. Nishimoto und L. S. Forster, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **109**, 626 (1965).

In Tab. 2 sind die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate^{*)} bestimmten linearen HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen mit Standardabweichung und Korrelationskoeffizienten angegeben.

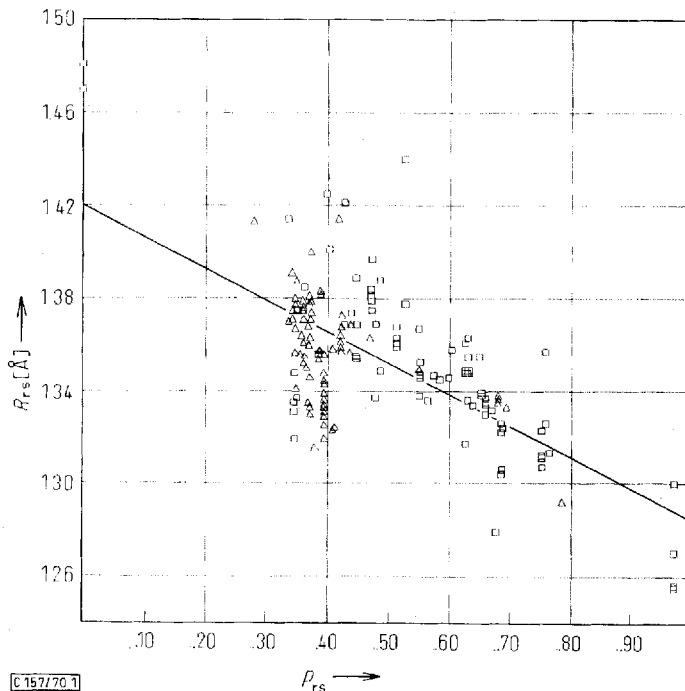
^{*)} FORTRAN-Programm von G. Häfelinger.

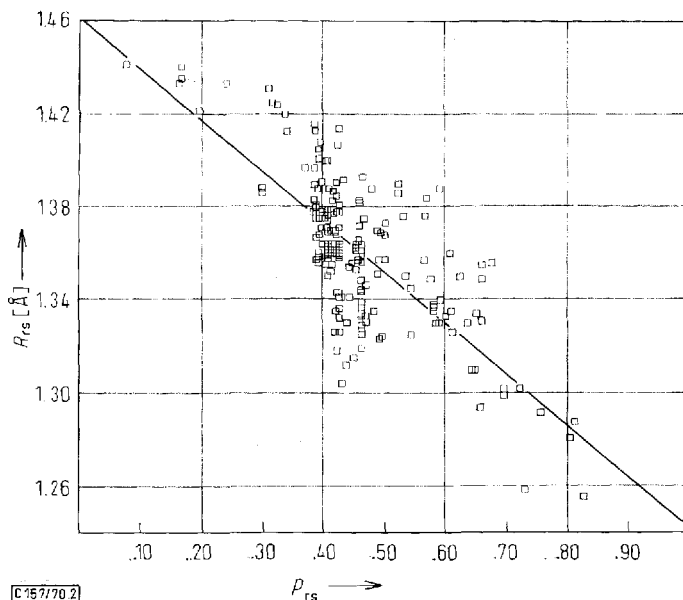
Tab. 2. Parameter der linearen HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen
 $R_{rs} [\text{\AA}] = S - B \cdot \rho_{rs}$ [(3)–(19)]

Nr.	Typ der Heterobindungen	Heteroatomparametersatz	S [Å]	$-B$	Standardabweichg. [Å]	Korrelationskoeffizient	Zahl der Punkte
(3)	CN in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	(1)	1.405	0.117	0.020	0.476	77
(4)	CN in reinen CN-Systemen ²⁾	(1)	1.452	0.179	0.792	0.792	80
(5)	CN allgemein (Tab. 1 und l. c. ²⁾)	(1)	1.420	0.136	0.024	0.672	157
(6)	CN in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	(2)	1.461	0.218	0.737	0.737	194
(7)	CN in reinen CN-Systemen ²⁾	(2)	1.474	0.225	0.019	0.865	114
(8)	CN allgemein (Tab. 1 und l. c. ²⁾)	(2)	1.460	0.209	0.021	0.790	308
(9)	CO in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	(1)	1.388	0.189	0.019	0.829	47
(10)	CO in reinen CO-Systemen ¹⁾	(1)	1.405	0.217	0.028	0.894	78
(11)	CO allgemein (Tab. 1 und l. c. ¹⁾)	(1)	1.402	0.210	0.025	0.892	125
(12)	CO in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	(2)	1.434	0.258	0.021	0.893	108
(13)	CO in reinen CO-Systemen ¹⁾	(2)	1.431	0.257	0.023	0.930	118
(14)	CO allgemein (Tab. 1 und l. c. ¹⁾)	(2)	1.431	0.256	0.022	0.923	226
(15)	CC in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	(2)	1.580	0.300	0.014	0.938	188
(16)	CC in CN-Systemen ²⁾	(2)	1.569	0.273	0.018	0.811	174
(17)	CC in CO-Systemen ¹⁾	(2)	1.600	0.320	0.018	0.934	283
(18)	CC in Kohlenwasserstoffen ⁵⁾		1.585	0.295	0.017	0.895	136
(19)	CC in CN- und CO-Hetero- π -systemen	(2)	1.589	0.308	0.017	0.918	645

a) CN-Bindungen

Die Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (3) in Tab. 2 für CN-Bindungen der CN- und CO-Bindungen enthaltenden Verbindungen, berechnet mit den Para-


 Abbild. 1. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (5) für CN-Bindungen in Verbindungen, die nur CN-Bindungen²⁾ (□) oder gleichzeitig CN- und CO-Bindungen (Δ) enthalten (Berechnung mit den Streitwieser-Parametern (1))



Abbild. 2. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (6) für die CN-Bindungen der Verbindungen der Tab. 1 (Berechnung mit den Parametern (2))

metern (1), besitzt bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.476 nur ein geringes statistisches Gewicht, da die überwiegende Zahl der Punkte sich im Gebiet zwischen $p = 0.3$ und 0.5 befinden. Die Werte der Tab. 1 (Δ) ergänzen jedoch die Beziehung (4) für CN-Bindungen in ungesättigten Verbindungen, die keine weiteren Heteroatome als N enthalten (\square). Die resultierende Beziehung (5) ist in Abbild. 1 graphisch dargestellt. Die Gleichung der Ausgleichsgeraden (5) weicht von (4) ab.

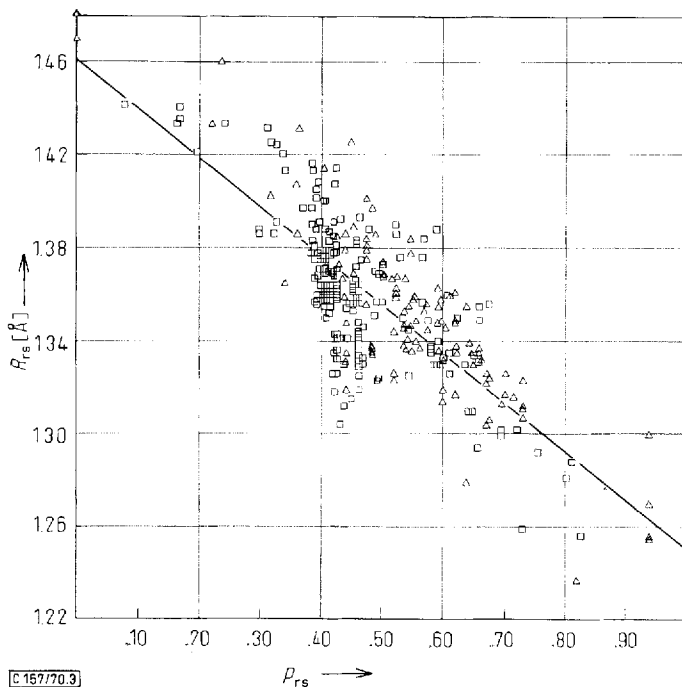
Die mit den neuen Parametern (2) berechneten Bindungsordnungen ergeben erwartungsgemäß eine statistische Verbesserung der Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung. Es ist jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen Beziehung (6) für Systeme mit CN- und CO-Bindungen und Beziehung²⁾ (7) für nur N-haltige π -Systeme festzustellen, so daß die früher angegebene Beziehung²⁾ (7) durch Gleichung (8)

$$R_{rs}^{\text{CN}} [\text{Å}] = 1.460 - 0.209 p_{rs} \quad (8)$$

für beliebige CN-Bindungen enthaltende Hetero- π -systeme ersetzt werden muß. Die Beziehungen (6) und (8) sind in Abbild. 2 und 3 graphisch dargestellt.

b) CO-Bindungen

In Tab. 2 sind die Parameter der Ausgleichsgeraden für die CO-Bindungen der Verbindungen der Tab. 1 (9) bei Berechnung der HMO- π -Bindungsordnungen mit den Streitwieser-Parametern (1) verglichen mit der zuvor erhaltenen Beziehung¹⁾ (10) für Hetero- π -systeme, die nur CO-Bindungen enthalten. Beide Beziehungen ergänzen sich zu der innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Beziehung (11), die in Abbild. 4 graphisch dargestellt ist.



Abbild. 3. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (8) für CN-Bindungen in Verbindungen, die nur CN-Bindungen²⁾ (Δ) oder gleichzeitig CN- und CO-Bindungen (\square) enthalten (Berechnung mit den neuen Heteroparametern (2))

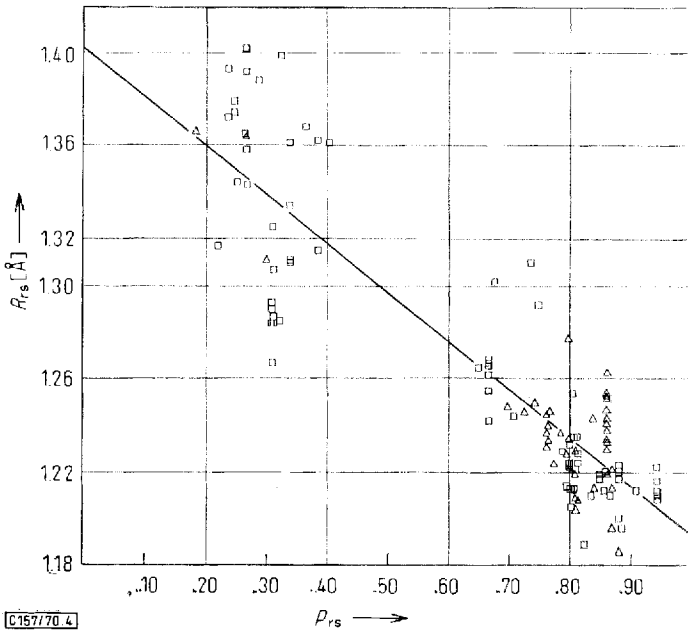
Die Berechnung mit den neuen Parametern (2) führt zu der Beziehung (12) für die Verbindungen der Tab. 1, die mit der zuvor erhaltenen Beziehung (13) nahezu übereinstimmt.

Die allgemein für Verbindungen mit CO-Bindungen gültige Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (14) ist in Abbild. 5 graphisch dargestellt. Sie unterscheidet sich nicht von der zuvor¹⁾ abgeleiteten Beziehung (13).

c) CC-Bindungen

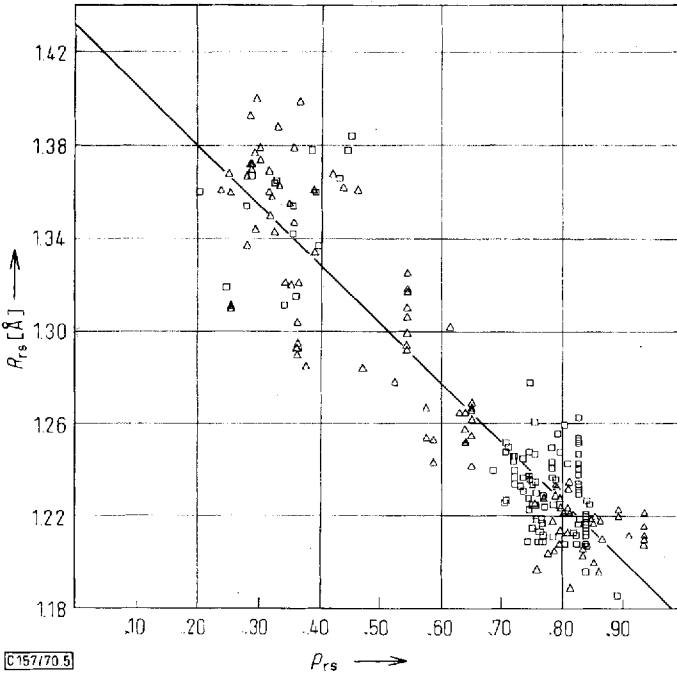
Während bei den reinen CN-Hetero- π -systemen die Bindungsordnung-Längen-Beziehung (16) für die CC-Bindungen²⁾ nach unten von der bei Kohlenwasserstoffen beobachteten Beziehung⁵⁾ (18) abweicht und bei der der CO-Hetero- π -systeme (17) eine ebenso große Abweichung nach oben beobachtet wird, tritt bei der Beziehung (15) für die CN- und CO-Bindungen enthaltenden Verbindungen der Tab. 1 eine Mittelung auf, so daß wieder die Werte der bei den Kohlenwasserstoffen beobachteten Beziehung (18) erhalten werden. Die Standardabweichung in (15) ist mit 0.014 Å erstaunlich gering und der Korrelationskoeffizient ist sehr gut.

⁵⁾ G. Häfelinger, Tetrahedron [London] 26, 2469 (1970).



C157/70.4

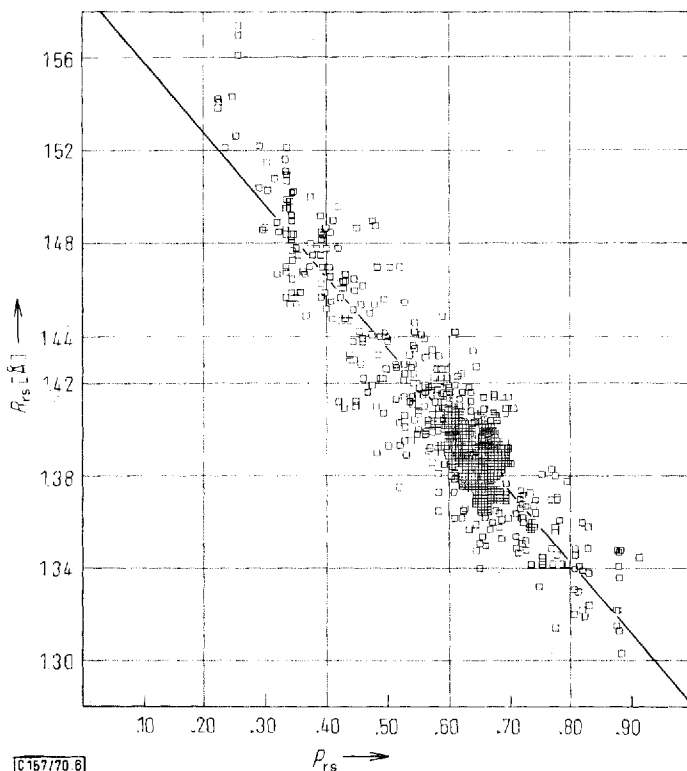
Abbild. 4. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (11) für CO-Bindungen in nur CO-Bindungen enthaltenden Verbindungen¹⁾ (□) und in CN- und CO-Bindungen enthaltenden Hetero- π -systemen (Δ) (Berechnung mit den Streitwieser-Parametern (1))



C157/70.5

Abbild. 5. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (14) für CO-Bindungen in nur CO-Bindungen enthaltenden Verbindungen¹⁾ (□) und CN- und CO-Bindungen enthaltenden Hetero- π -systemen (Δ) (Berechnung mit den Parametern (2))

In Abbild. 6 ist die für CN- und CO-Hetero- π -systeme resultierende Gleichung (19) graphisch dargestellt. (19) stimmt praktisch überein mit der für reine Kohlenwasserstoffe gültigen Beziehung (18).



Abbild. 6. HMO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (19) für die CC-Bindungen von CN- und CO-Hetero- π -systemen (Berechnung mit den neuen Heteroatomparametern (2))

2. PPP-SCF- π -Bindungsordnungen

Bei Berechnung der π -Bindungsordnungen nach *Pariser, Parr* und *Pople*^{6,7,8)} werden lineare Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen erhalten, deren Parameterwerte in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Die Werte für die Verbindungen der Tab. 1 ergeben sowohl für CN- als auch vor allem für CO-Bindungen statistisch bedeutungslose Beziehungen (20) und (23). Sie ergänzen jedoch die zuvor angegebenen Beziehungen (21) und (24) zu der allgemeinen CN-PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (22), die in Abbild. 7 dargestellt ist, und zur allgemeinen CO-PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Längenbeziehung (25) (Abbild. 8).

⁶⁾ R. Pariser, J. chem. Physics **21**, 568 (1953).

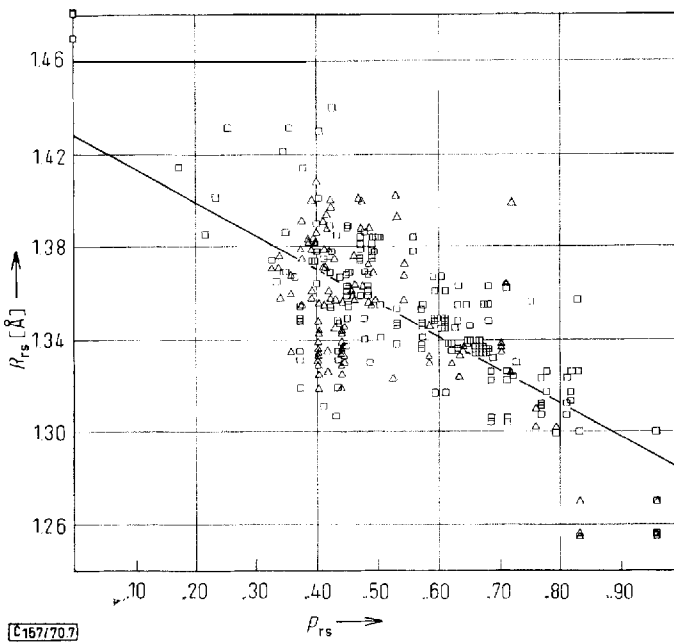
⁷⁾ J. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

⁸⁾ R. G. Parr, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. H. Benjamin, New York 1966.

Tab. 3. Parameter für lineare PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen
 $R_{rs}[\text{Å}] = S - B \cdot p_{rs}$ [(20) – (31)]

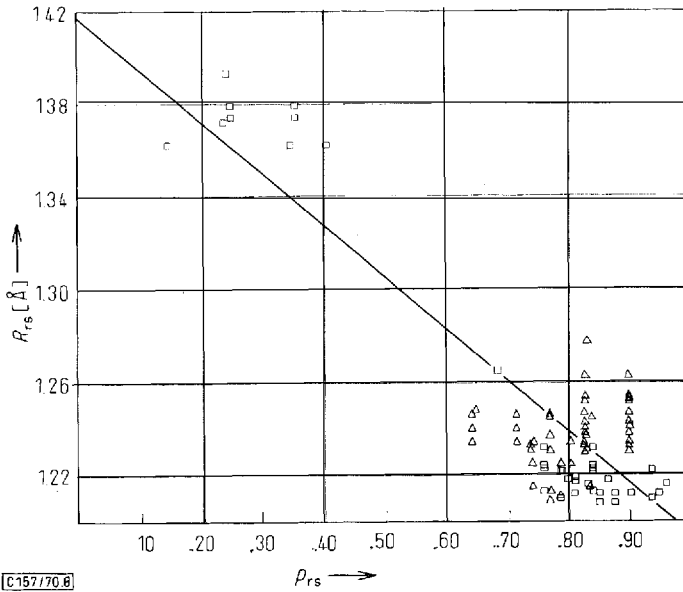
Nr.	Typ der Heterobindungen	S [Å]	-B	Standard- abweichung [Å]	Korrelations- koeffizient	Zahl der Punkte
(20)	CN in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	1.399	0.089	0.023	0.381	129
(21)	CN in reinen CN-Systemen ²⁾	1.443	0.167	0.022	0.801	168
(22)	CN allgemein (Tab. 1 und l. c. ²⁾)	1.428	0.145	0.023	0.704	297
(23)	CO in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	*)			0.248	55
(24)	CO in reinen CO-Systemen ¹⁾	1.443	0.266	0.017	0.969	37
(25)	CO allgemein (Tab. 1 und l. c. ¹⁾)	1.417	0.223	0.022	0.867	92
(26)	CC in (CN + CO)-Systemen (Tab. 1)	1.511	0.198	0.013	0.949	46
(27)	CC in reinen CN-Systemen ²⁾	1.514	0.188	0.018	0.800	141
(28)	CC in reinen CO-Systemen ¹⁾	1.523	0.201	0.015	0.964	71
(29)	CC in CN- oder CO-Systemen	1.520	0.197	0.017	0.910	208
(30)	CC in Kohlenwasserstoffen ⁵⁾	1.531	0.205	0.014	0.935	85
(31)	CC in CN- und CO-Hetero- π - systemen	1.518	0.197	0.017	0.914	254

*) Keine statistisch relevante Beziehung erhalten.



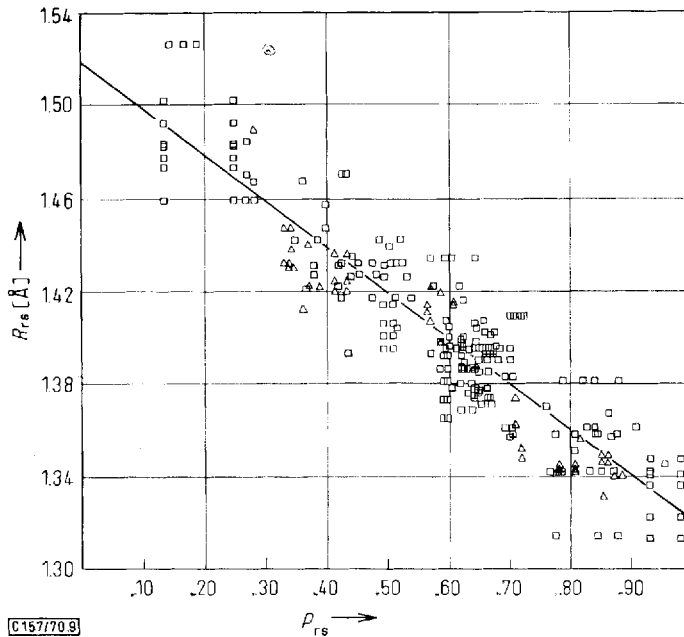
Abbild. 7. PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (22) für CN-Bindungen (□ = nur CN-Bindungen enthaltende Verbindungen, Δ = CN- und CO-Bindungen enthaltende Verbindungen)

Für die CC-Bindungen der Tab. 1 wird Beziehung (26) erhalten, die im Rahmen der Fehlergrenze mit den anderen Beziehungen (27) – (30) übereinstimmt. Als resultierende Beziehung für CC-Bindungen in CN- und CO-Hetero- π -systemen ergibt sich Gleichung (31), die in Abbild. 9 graphisch dargestellt ist.



[C157/70.8]

Abbild. 8. PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (25) für CO-Bindungen (\square = nur CO-Bindungen enthaltende Verbindungen, \triangle = CN- und CO-Bindungen enthaltende Verbindungen)



[C157/70.9]

Abbild. 9. PPP-SCF- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (31) für CC-Bindungen in CN- und CO-Hetero- π -systemen (\square = CC-Bindungen in nur CN- oder CO-Bindungen enthaltenden Verbindungen, \triangle = CC-Bindungen in CN- und CO-Bindungen enthaltenden Verbindungen)

3. Vergleichende Betrachtung

Die theoretische Behandlung der CN-Bindungen ist sowohl bei HMO-Berechnungen als auch bei PPP-SCF-Berechnungen weniger befriedigend als die der CO-Bindungen. Daher erlauben die erhaltenen Bindungsordnung-Längenbeziehungen für die CO-Bindungen eine exaktere Bindungslängenberechnung als für die CN-Bindungen. Die CC-Bindungen in den CN- und CO-Hetero- π -systemen werden durch die CC-Bindungsordnung-Längenbeziehung für Kohlenwasserstoffe befriedigend beschrieben.

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

[157/70]
