

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen, II¹⁾

Fünfgliedrige Heterocyclen des Bors

Jürgen Kroner*, Dieter Nölle, Heinrich Nöth und Wolfgang Winterstein

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 18. April 1975

Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren von 30 Derivaten der isoelektronischen 6 π -Elektronen-Fünfringsysteme des Bors 1–7 mit Stickstoffsubstituenten R = H, CH₃, C(CH₃)₃, Si(CH₃)₃, Sn(CH₃)₃, B[N(CH₃)₂]₂, P(CH₃)₂, P[N(CH₃)₂]₂, As(CH₃)₂, R' = CH₃, und Borsubstituenten Z = H, CH₃, Cl, Br, SCH₃, OCH₃ und N(CH₃)₂ lassen eine cyclische π -Konjugation im Ringgerüst erkennen, die bei sukzessivem Austausch von Ring-Stickstoff- gegen Ring-Schwefelatome abnimmt. – Chemische Verschiebungen der ¹¹B-Kernresonanzsignale sind mit berechneten π -Ladungsdichten und $\pi\pi^*$ -Orbitalenergieunterschieden des CNDO/S-Modells sowie mit vertikalen Ionisierungsenergien der ersten PE-Banden linear korrelierbar.

Photoelectron Spectroscopic Investigations on Boron Compounds, II¹⁾

Five-membered Heterocycles of Boron

The He(I) photoelectron (p.e.) spectra of 30 derivatives of the isoelectronic 6 π -electron five-membered ring compounds 1–7 containing boron with the nitrogen substituents R = H, CH₃, C(CH₃)₃, Si(CH₃)₃, Sn(CH₃)₃, B[N(CH₃)₂]₂, P(CH₃)₂, P[N(CH₃)₂]₂, As(CH₃)₂, R' = CH₃, and the boron substituents Z = H, CH₃, Cl, Br, SCH₃, OCH₃, and N(CH₃)₂ show a cyclic π -conjugation of the ring compounds, which decreases on successive exchange of ring nitrogen atoms for ring sulfur atoms. – ¹¹B chemical shifts follow a linear correlation with calculated π -charge densities and $\pi\pi^*$ -orbital energy differences of the CNDO/S model as well as vertical ionization energies of the first p. e. bands.

Unter den cyclischen Bor-Stickstoff-, Bor-Schwefel- und Bor-Sauerstoff-Verbindungen 1–7 zeichnen sich die Fünfringsysteme der Triazadiborolidine (1, X = N–CH₃) durch eine beträchtliche Bildungstendenz aus. Sie entstehen z. B. durch Ringverengung aus Tetraazadiborinen (8, X = N–CH₃) oder aus Borazinen (9, X = N–CH₃) durch Umsetzung mit Alkylhydrazinen (vgl. (1))²⁾. Auf ähnlichem Wege – vermutlich über die nicht isolierbaren Tetrathiadiborine (8, X = S) – werden aus Alkylborhalogeniden mit Polysulfanen stets Trithiadiborolane (4) erhalten³⁾. Alkylborthiine (9, X = S) sind verglichen mit Borazinen demgegenüber äußerst labil⁴⁾.

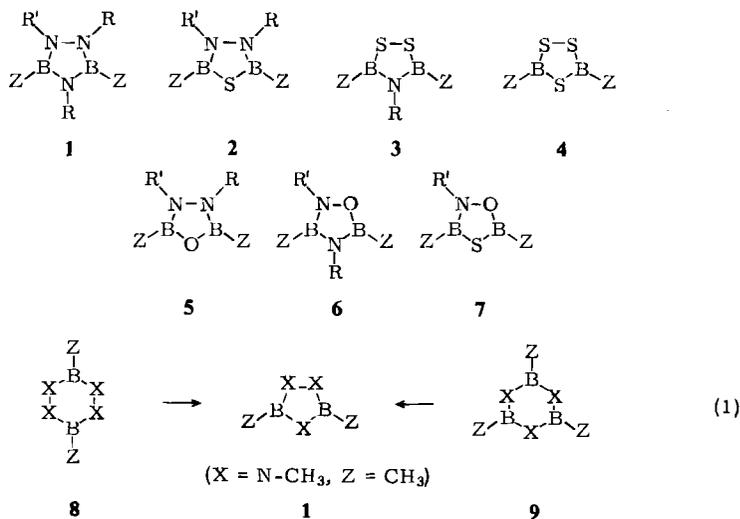
¹⁾ I. Mitteil.: J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. 28B, 416 (1973).

²⁾ D. Nölle, Dissertation, Univ. München 1975, in Vorbereitung.

³⁾ M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. 102, 2752 (1969); J. Prakt. Chem. 22, 263 (1971); W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 23, 329 (1970).

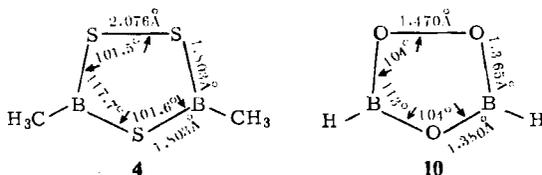
⁴⁾ Über die Möglichkeit Boroxin (H₃B₃O₃) – im Gegensatz zum Trimethylderivat – durch Sauerstoffoxidation in Trioxadiborolan (10) zu überführen, berichten L. Barton und J. M. Crump⁴⁾.

⁴⁾ L. Barton und J. M. Crump, Inorg. Chem. 12, 2252 (1973).



Die interessante Chemie der Verbindungsklasse isoelektronischer Fünfringsysteme mit zwei Ringboratomen ist im folgenden Anlaß für eine Untersuchung ihrer Photoelektronen(PE)-Spektren, um damit Aufschlüsse über die Elektronenstruktur in Abhängigkeit von unterschiedlichen Ringgliedern bzw. Substituenten zu erhalten. Eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Verbindungen findet sich nachstehend. Die PE-Spektren der in Gleichung (1) aufgeführten Sechsringsysteme – Tetraazadiborine **8**⁵⁾ und Borazine **9**⁶⁾ – wurden bereits früher diskutiert.

Bislang strukturell untersuchte fünfgliedrige Heterocyklen mit zwei Boratomen, die über formal 6π -Elektronen verfügen (**4**⁷⁾, **10**⁸⁾), sind planar und entsprechen damit den Erwartungen der Hückel($4n + 2$) π -Regel^{5)*)}.



⁵⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch. **29B**, 476 (1974).

⁶⁾ J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron **28**, 1585 (1972).

⁷⁾ A. Almendingen, H. M. Seip und P. Vassbotn, Acta Chem. Scand. **27**, 21 (1973); H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert, ebenda **27**, 15 (1973).

⁸⁾ W. V. F. Brooks, C. C. Costain und R. F. Porter, J. Chem. Phys. **47**, 4186 (1967); F. A. Grimm und R. F. Porter, Inorg. Chem. **8**, 731 (1969).

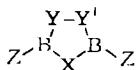
^{*)} Hingegen weist das formal über 4π -Elektronen verfügende 1,3,2-Dioxaborolan nach Mikrowellenuntersuchungen eine leicht verdrillte Gleichgewichtskonformation auf⁹⁾. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an 1,3,2-Diazaborolidinen und 1,3,2-Dioxaborolanen unterschiedlicher Ringgröße legen ebenfalls Abweichungen von planaren Molekülgeometrien nahe¹⁰⁾, was mittels Elektronenbeugung für 2-Chlor-1,3-dimethyldiazaborolidin bestätigt wurde¹¹⁾.

⁹⁾ J. H. Hand und R. H. Schwendeman, J. Chem. Phys. **45**, 3349 (1969).

¹⁰⁾ F. A. Davis, I. J. Turchi, B. E. Maryanoff und R. O. Hutchins, J. Org. Chem. **37**, 1583 (1972).

¹¹⁾ H. M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J. Mol. Struct. **17**, 361 (1973).

Planarität des Molekülgerüsts, Gleichheit der BS- bzw. BO-Abstände und π -Bindungsordnungen sowie eine uniforme π -Ladungsverteilung sprechen nach *Coulson*¹²⁾, *Leibovici*¹³⁾ sowie *Gropen* und *Vassbotn*¹⁴⁾ für eine Delokalisation der π -Elektronen in Trithia- (**4**) und Trioxadiborolanen (**10**). Dem verstärkten π -Charakter der BN- relativ zur BO- oder BS-Bindung^{1, 15)} entsprechend sollte eine Einführung von Stickstoff-Ringgliedern die π -Konjugation im Ringgerüst und damit Ionisierungsenergien, ¹¹B-Kernresonanzverschiebungen und weitere Moleküleigenschaften wesentlich beeinflussen.



Nr.	X	Y	Y'	Z
1a	N-H	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1b	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1c	N-C(CH ₃) ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1d	N-Si(CH ₃) ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1e	N-Sn(CH ₃) ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1f	N-B[N(CH ₃) ₂] ₂	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1g	N-P(CH ₃) ₂	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1h	N-P[N(CH ₃) ₂] ₂	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1i	N-As(CH ₃) ₂	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
1j	N-H	N-CH ₃	N-H	CH ₃
1k	N-CH ₃	N-CH ₃	N-H	CH ₃
1l	N-CH ₃	N-CH ₃	N-Si(CH ₃) ₃	CH ₃
1m	N-CH ₃	N-CH ₃	N-Sn(CH ₃) ₃	CH ₃
1n	N-CH ₃	N-CH ₃	N-B[N(CH ₃) ₂] ₂	CH ₃
1o	N-CH ₃	N-CH ₃	N-P(CH ₃) ₂	CH ₃
1p	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	H
1q	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	Cl
1r	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	Br
1s	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃ S
1t	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃ O
1u	N-CH ₃	N-CH ₃	N-CH ₃	(CH ₃) ₂ N
2a	S	N-CH ₃	N-H	CH ₃
2b	S	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
2c	S	N-H	N-Si(CH ₃) ₃	CH ₃
3a	N-H	S	S	CH ₃
3b	N-CH ₃	S	S	CH ₃
4	S	S	S	CH ₃
5	O	N-CH ₃	N-CH ₃	CH ₃
6	N-CH ₃	N-CH ₃	O	CH ₃
7	S	N-CH ₃	O	CH ₃

¹²⁾ C. A. Coulson, *Acta Crystallogr.* **B25**, 807 (1969).

¹³⁾ C. Leibovici, *J. Mol. Struct.* **11**, 141 (1972).

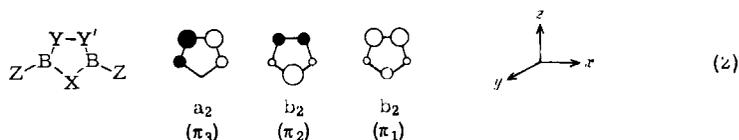
¹⁴⁾ O. Gropen und P. Vassbotn, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3079 (1973).

¹⁵⁾ O. Gropen und H. M. Seip, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 206 (1974); H. M. Seip und H. H. Jensen, *ibenda* **25**, 209 (1974); O. Gropen, E. Wisloff-Nilssen und H. M. Seip, *J. Mol. Struct.* **23**, 289 (1974).

1. Photoelektronenspektren

Die Photoelektronen(PE)-Spektren der untersuchten fünfgliedrigen Heterocyclen des Bors zeichnen sich in der Regel durch jeweils zwei gut abgesetzte, nichtstrukturierte Banden niedriger Ionisierungsenergien zwischen 7 und 10 eV aus (Abb. 1 und 2, Tab. 1).

Mit Hilfe von Substituenteneffekten und verschiedenartigen Modellrechnungen (Tab. 2, Abb. 3) können diese – C_{2v} -Symmetrie vorausgesetzt – der Ionisierung von $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_2)$ -Molekülorbitalen (2) zugeordnet werden. Die Ionisierung von σ -Orbitalen sollte wie in offenkettigen¹⁾ und anderen cyclischen Systemen^{5,6,16)} erst bei höheren Energien erfolgen.



Bei kleineren (siehe unter 1.2, 1.3) und größeren Störungen des Ringsystems (vgl. 1.1) sowie Symmetrierniedrigung durch Variation der Hydrazinbrücken-Substituenten Y' (1k–1o, 2a–2c) bzw. durch Austausch der Y'-Gruppe gegen Sauerstoff (6, 7) treten stets dem „ σ -Gebirge“ vorgelagert zwei Banden auf. Lediglich in den PE-Spektren von Triazadiborolidinen mit Substituenten, die selbst leicht ionisierbar sind ($X = N-B[N(CH_3)_2]_2$, $N-P(CH_3)_2$, $N-P[N(CH_3)_2]_2$, $N-As(CH_3)_2$ bzw. $Y' = N-B[N(CH_3)_2]_2$, $N-P(CH_3)_2$ sowie $Z = SCH_3$, OCH_3 , $N(CH_3)_2$), finden sich zusätzliche Ionisierungen „lokaler“ Substituenten-Molekülorbitale (Tab. 1, Abb. 1, 2 und 5).

Die relativen Größen der AO-Koeffizienten ermöglichen eine qualitative Abschätzung der zu erwartenden Bandenverschiebungen bei Variation der Ringglieder X, Y und Y' sowie der Bor-Substituenten Z (2) (vgl. Tab. 1): Unterschiedliche Bor-Substituenten sollten die π -Orbitale vergleichsweise wenig beeinflussen, X-Substituenten aus Symmetriegründen das $a_2(\pi_3)$ -Orbital nur induktiv beeinflussen. Lediglich unbesetzte d_{xy} -Orbitale des Schwefels können das $a_2(\pi_3)$ -Orbital auch konjugativ stabilisieren. Eine Variation der Brückenzentren Y, Y' sollte hingegen alle drei π -Orbitale, eine Variation von X vorwiegend die $b_2(\pi)$ -Orbitale energetisch verändern. Eine Zuordnung des totalbindenden $b_2(\pi_1)$ -Orbitals im Bereich der σ -Ionisierungen bereitet jedoch auf qualitativer Basis Schwierigkeiten, da die PE-Banden keine Schwingungsfinstrukturen aufweisen.

1.1. Thiaaza- und Oxaaza-diborolidine: Variation der Ringglieder

Abb. 3 enthält eine Korrelation der beiden ersten aus Tab. 1 entnommenen vertikalen Ionisierungsenergien mit nach dem CNDO/S-Verfahren berechneten π -Orbitalenergien einiger repräsentativer Fünfringsysteme. Der Vergleich basiert wiederum auf der Annahme, daß Koopmans' Theorem gültig ist¹⁷⁾. Tab. 2 zeigt eine Gegenüberstellung von berechneten π -Orbitalenergiedifferenzen ($\Delta\epsilon$) und Differenzen vertikaler Ionisierungsenergien (ΔI_{ν}) versuchsweise zugeordneter π -Banden der PE-Spektren.

¹⁶⁾ J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. 71, 165 (1974).

¹⁷⁾ T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933); W. G. Richards, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2, 419 (1969).

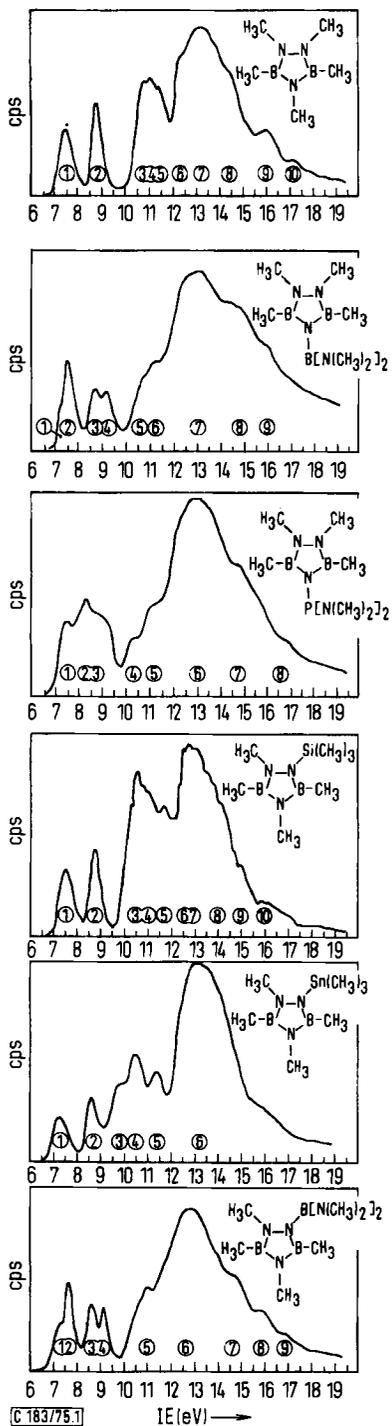
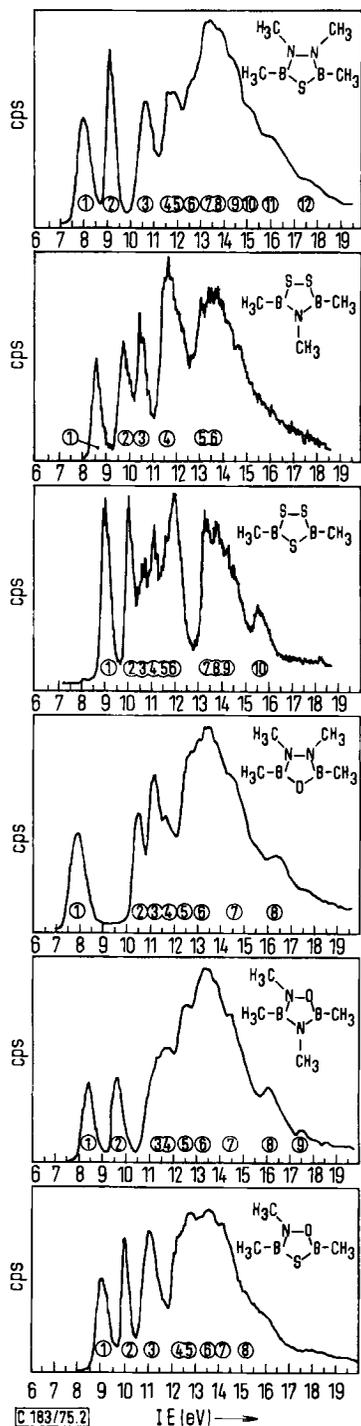


Abb. 1. PE-Spektren von Triazadiborolidinen (1b, 1f, 1h, 1i, 1m, 1n)



C 183/75.1

IE (eV) →

C 183/75.2

IE (eV) →

Abb. 2. PE-Spektren von Thiazadiborolidin (2b), Dithiazadiborolidin (3b), Trithiazadiborolan (4), Oxadiazadiborolidinen (5, 6) und Oxathiazadiborolidin (7)

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v (eV) isoelektronischer Fünfringssysteme des Bors

Ver- bindung	$IE_{v,1}$	$IE_{v,2}$	$IE_{v,3}$	$IE_{v,4}$	$IE_{v,5}$	$IE_{v,6}$	$IE_{v,7}$	$IE_{v,8}$	$IE_{v,9}$	$IE_{v,10}$	$IE_{v,11}$	$IE_{v,12}$
1a	7.51	9.29	(11.0) ^{a)}	11.4	(12.7)	13.1	(13.8)	16.4				
1b	7.47	8.74	(10.8)	11.1	(11.5)	(12.4)	13.3	(14.5)	16.0	17.2		
1c	7.45	8.61	10.5	11.3	(11.8)	13.0	15.9	(16.9)				
1d	7.48	8.94	(10.1)	11.1	13.3	16.3						
1e	7.28	8.60	10.3	11.3	13.4	(15.8)						
1f	(7.2)	7.46	8.66	9.1	(10.7)	11.2	13.0	14.8	(16.0)			
1g	7.70	(8.1)	9.15	11.1	(11.8)	13.3	(14.5)	(15.6)				
1h	7.57	8.35	(8.94)	10.4	11.2	13.0	14.8	(16.7)				
1i	7.5	(8.5)	9.00	10.9	11.4	13.3	(14.4)	(15.5)				
1j	7.76	9.57	(10.7)	11.0	11.8	(12.6)	13.9	13.9	(15.1)	16.7		
1k	7.73	8.96	10.84	11.6	(12.5)	13.1	13.9	(14.4)	16.2	17.4	19.3	
1l	7.56	8.75	10.4	(11.0)	11.7	(12.6)	12.9	(14.0)	(15.0)	(16.0)		
1m	7.27	8.62	9.8	10.46	11.39	13.2						
1n	(7.29)	7.66	8.61	9.13	11.0	12.7	(14.7)	15.9	(16.9)			
1o	7.64	(8.6)	8.89	10.8	11.8	13.2	13.9	(15.2)	(16.2)			
1p	7.78	8.98	11.41	12.4	12.67	13.58	14.2	(15.6)	16.4			
1q	8.22	9.56	11.19	11.46	11.69	12.15	12.64	13.88	14.68	16.78		
1r	8.14	9.47	10.50	10.77	11.00	11.32	12.15	13.29	13.98	14.78	16.7	
1s	7.74	8.59	9.30	10.42	10.74	(11.56)	(12.28)	(12.78)	14.27	(16.14)		
1t	7.54	8.69	9.85	(10.4)	(10.9)	11.5	(12.3)	14.52	(16.8)			
1ü	7.05	7.71	8.75	(8.9)	10.58	(11.4)	13.1	(16.8)	16.9			
2a	8.32	9.31	10.70	12.18	(12.8)	13.63	(14.2)	15.4	(14.5)	15.1	16.0	17.5
2b	8.00	9.13	10.60	11.61	11.86	(12.6)	13.25	(13.8)				
2c	8.25	9.21	10.74	11.90	13.7	(15.8)	17.3	14.0	(14.8)	16.3		
3a^{b)}	8.69	10.31	10.69	11.61	11.90	13.5	14.0	14.35				
3b	8.58	9.77	10.43	11.68	(13.1)	13.5						
4	9.04	10.04	10.65	11.09	(11.6)	11.95	13.31	13.80	(14.2)	15.6		
5	7.88	10.47	11.16	(11.7)	12.6	13.3	(14.5)	16.4				
6	8.39	9.60	(11.3)	11.7	(12.6)	13.3	14.5	16.1	17.5			
7	9.00	10.00	11.05	(12.3)	12.80	13.55	(14.2)	15.2				

^{a)} Nicht ausgeprägte Banden sind eingeklammert.^{b)} Substanz durch geringe Mengen Thiaborazin $B_3(CH_3)_3N_2H_2S$ verunreinigt.

Tab. 2. Vergleich von berechneten π -Orbitalenergieunterschieden ($\Delta\epsilon$) und IE_v -Unterschieden der π -Banden ausgewählter fünfgliedriger Heterocyklen

Verbindung	$\Delta(IE_2 - IE_1)$ $\Delta(IE_3 - IE_2)$	CNDO/S	$-\Delta(\epsilon_{\pi_2} - \epsilon_{\pi_1})$ $-\Delta(\epsilon_{\pi_3} - \epsilon_{\pi_2})$ EHT	PPP
1b	1.27	1.20	1.22	1.09
	2.76	2.78	1.14	2.52
2b	1.13	0.55 (0.90) ^{a)}	1.38	1.60
	2.48	3.21 (2.85)	1.05	1.86
3b	1.19	1.19 (1.11)	0.87	1.23
	1.91	1.94 (1.86)	1.40	2.12
4	1.00	0.85 (0.88)	1.11	1.59
	1.56	2.02 (1.85)	1.16	1.67
5	2.59	2.75	2.10	2.43
	2.13	2.97	1.09	2.04

^{a)} Eingeklammerte Werte ohne Schwefel-3d-Orbitalberücksichtigung.

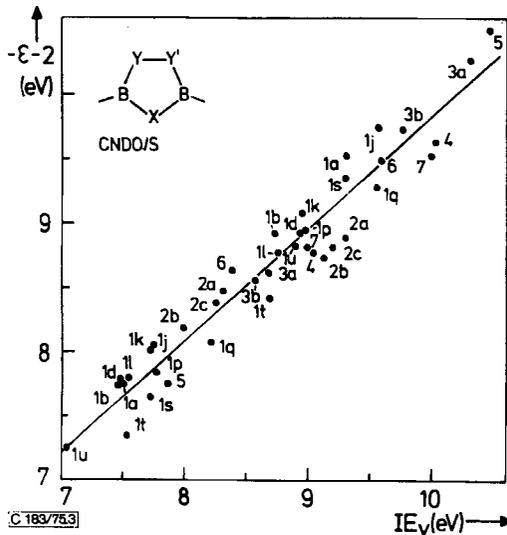


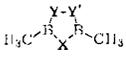
Abb. 3. Korrelation von vertikalen Ionisierungsenergien (IE_v) mit berechneten $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_2)$ -Orbitalenergien (ϵ) des CNDO/S-Verfahrens

Die gezeigte Korrelation (Abb. 3) sowie Tab. 2 liefern einen ersten Hinweis auf die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung. Mit dieser Interpretation der beiden ersten π -Banden ist auch die bei offenkettigen BX-Systemen^{1, 18)} beobachtete Bandenschärfung bei verringerter π -Elektronendelokalisation im Einklang. Ein Vergleich der

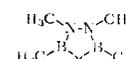
¹⁸⁾ H. Bock und W. Fuß, Chem. Ber. 104, 1687 (1971); G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, Discuss. Faraday Soc. 54, 70 (1972).

PE-Spektren von Verbindungen des Typs 1–4 (Abb. 1 und 2) zeigt in 1 die beiden ersten Banden verbreitert, in 4 beide schärfer, während in 2 und 3 die zweite bzw. erste Bande auf eine geringe π -Elektronendelokalisation hinweisen. Dementsprechend verhalten sich nach CNDO/S-Rechnungen^{6, 19)} die Anteile der Lokalisierung des „freien“ Elektronenpaares am Zentrum X im zweiten π -Molekülorbital von B_2N_2X - und carbocyclischen Systemen, die mit Ausnahme der Verbindungen mit $X = O$, deren π_2 -MOs mehr Gerüstanteile aufweisen, für die Borheterocyclen um etwa 20% ($Y/Y' = N-CH_3$) bzw. 12% ($Y/Y' = S$) über denen der vergleichbaren Kohlenstoff-Fünfringsysteme liegen (Tab. 3). Weiterhin sei angemerkt, daß sich die zweiten vertikalen Ionisierungsenergien $IE_{v,2}$ der B_2N_2X -Cyclen (1a, 1b, 2b, 5), die $b_2(\pi_2)$ -Molekülorbitalen mit ausgeprägten Koeffizientenbeiträgen (Ausnahme: $X = O$) am Zentrum X entsprechen, praktisch nicht von den Werten der carbocyclischen π -Elektronensysteme²⁰⁾ unterscheiden (Tab. 4).

Tab. 3. Lokalisierung des X-Elektronenpaares im $b_2(\pi_2)$ -MO fünfgliedriger Heterocyclen

	X = N-CH ₃	X = S	X = O	
	Y/Y' = N-CH ₃	61 %	83 %	21 %
	Y/Y' = S	50 %	74 %	—
		42 %	61 %	30 %

Tab. 4. Vergleich der zweiten vertikalen Ionisierungsenergien (eV) in Fünfringsystemen des Bors und Kohlenstoffs

	X = N-H $IE_{v,2}$	X = N-CH ₃ $IE_{v,2}$	X = S $IE_{v,2}$	X = O $IE_{v,2}$
	9.29	8.74	9.13	10.47
	9.22	8.80	9.44	10.42

^{a)} Die Ionisierungsenergien der Tetramethyl-Derivate sind bislang nicht bekannt.

Die in Tab. 4 aufgeführten Bandenlagen lassen sich überdies mit den ersten Ionisierungsenergien der H_2X -Systeme^{21, 22)} linear korrelieren, eine weitere Bestätigung des $\pi(n)$ -Charakters der zweiten B_2N_2X -PE-Bande.

¹⁹⁾ J. Del Bene und H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **48**, 1807, 4050 (1968); **49**, 1221 (1968); **50**, 563, 1126 (1969); R. L. Ellis, G. Kuehnlenz und H. H. Jaffé, Theor. Chim. Acta **26**, 131 (1972); G. Kuehnlenz und H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **58**, 2238 (1973).

²⁰⁾ J. H. D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **2**, 471 (1969); A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp und R. E. Kirby, Anal. Chem. **42**, 1064 (1970); P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson und E. Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **6**, 161, 177, 191 (1971); C. Fridh, L. Åsbrink und E. Lindholm, Chem. Phys. Lett. **15**, 408 (1972); L. J. Aarons, M. F. Guest und I. H. Hillier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **68**, 1866 (1972); T. Bergmark, J. W. Rabalais, L. O. Werme, L. Karlsson und K. Siegbahn, Electron Spectroscopy, S. 413, Herausgeber: D. A. Shirley, North-Holland Publ., Amsterdam 1972; J. W. Rabalais, L. O. Werme, T. Bergmark, L. Karlsson und K. Siegbahn, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **9**, 185 (1972).

²¹⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.

²²⁾ A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring und C. A. McDowell, Can. J. Chem. **49**, 1135 (1971).

Die Übereinstimmung in Tab. 4 zeigt, daß sich die Summe aus induktiven und konjugativen Effekten auf die Zentren X – einschließlich der Beimischung antibindender π^* -Anteile, die zu kleinen AO-Koeffizienten oder Vorzeichenumkehr an den endständigen Kohlenstoff- bzw. Bor-Zentren führen – von planarem Diborylhydrazin und *cis*-Butadien kaum unterscheiden.

Nach dem CNDO/S-Verfahren berechnete π -Ladungsdichten des Bors in cyclischen Systemen mit C_{2v} -Symmetrie (1a, 1b, 1d, 2b, 3a, 3b, 4, 5) (vgl. 3.) sind gemäß Abb. 4 mit den vertikalen Ionisierungsenergien der ersten PE-Banden ($IE_{v,1}$), die der Ionisation aus dem $a_2(\pi_3)$ -Orbital zugeordnet werden, linear korrelierbar.

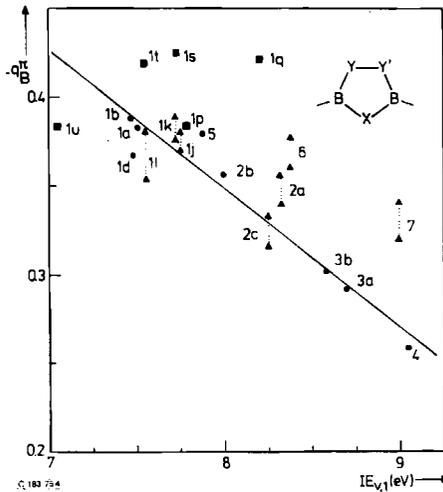


Abb. 4. Korrelation von vertikalen Ionisierungsenergien $IE_{v,1}$ (eV) der ersten PE-Banden und CNDO/S- π -Ladungsdichten des Bors q_B^{π} (● symbolisiert Systeme mit C_{2v} -Symmetrie, die der berechneten Korrelationsgeraden zugrundegelegt wurden; zum Vergleich sind Werte für Borfunktionelle Triazadiborolidine (■) sowie für Systeme mit C_s -Symmetrie (▲) aufgenommen, die erwartungsgemäß von der Geraden abweichen)

Die Korrelation der Abb. 4 stützt diese für die erste PE-Bande vorgeschlagene Interpretation und zeigt darüber hinaus, daß die Lage des $a_2(\pi_3)$ -Orbitals in erster Linie durch die π -Akzeptoreigenschaften des Bors bestimmt wird (vgl. 2.1). Bei Austausch der N-R-Gruppe des Zentrums X (vgl. (2)) durch den schlechteren π -Donor Schwefel (vgl. 3.) erfolgt eine Absenkung des höchsten besetzten π -Orbitals (≈ 0.5 eV), die in den Systempaaren Triazadiborolidin (1b)/Thiadiazadiborolidin (2b) und Dithiazadiborolidin (3b)/Trithiadiborolan (4), unabhängig von der YY'-Brücke, gleich ist (Tab. 1 sowie 2.1). Zu erwähnen ist ferner, daß in Abb. 4 mitaufgenommene Werte der Borfunktionellen Triazadiborolidine ($Z \neq CH_3$) erwartungsgemäß recht deutlich, die der unsymmetrischen Verbindungen (C_s -Symmetrie) je nach Größe der Störung mehr oder weniger stark von der Korrelationsgeraden abweichen. In einigen Fällen entsprechen jedoch vor allem die jeweils größeren π -Ladungsdichten des vom Substitutionszentrum entfernteren Boratoms in Verbindungen mit C_s -Symmetrie noch recht befriedigend der Korrelation (vgl. 3.).

Eine Variation der Y'-Hydrazinbrücken-Substituenten (vgl. (2)) führt somit *in der Regel* nur zu einer mäßigen Symmetriestörung des Triazadiborolidin- π -Systems, wie dies auch die fehlende Aufspaltung der ^{11}B -Kernresonanzsignale einiger unsymmetrisch substituierter Bor-Heterocyclen nahelegt. Da sich wie weiter unten (vgl. 3.) erläutert auch die ^{11}B -Kernresonanzverschiebungen mit berechneten π -Ladungsdichten korrelieren lassen, besteht somit auch eine lineare Beziehung zwischen $\text{IE}_{\nu,1}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werten.

1.2. Triazadiborolidine: Variation der Bor-Substituenten

Die PE-Spektren von Triazadiborolidinen mit den Bor-Substituenten $Z = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCH}_3, \text{OCH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zeigt Abb. 5. Die relative Reihenfolge der $a_2(\pi_3)$ - bzw. $b_2(\pi_2)$ -Orbitale von Triazadiborolidinen bei Variation von Z entspricht weitgehend der in Tetraazadiborinen $\text{B}_2\text{Z}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_4$ ⁵⁾. Geringe Abweichungen beruhen vermutlich auf einer unterschiedlichen Verdrillung der sterisch anspruchsvolleren $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und SCH_3 -Substituenten in beiden Verbindungsklassen. Desgleichen weisen die B_2N_3 -Fünfringsysteme vorwiegend an den Bor-Substituenten Z lokalisierte π -Orbitale bei 11.69 eV ($Z = \text{Cl}$), 8.59 eV/9.30 eV ($Z = \text{SCH}_3$), 10.4 eV/11.5 eV ($Z = \text{OCH}_3$) bzw. 7.71 eV/8.75 eV ($Z = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) auf (vgl. Tab. 5), die in ihren Energien denen der B_2N_4 -Sechsringsysteme entsprechen⁵⁾.

Zur Zuordnung der $b_2(\pi_1)$ -Orbitalionisierung (2), die wesentlich für eine Abschätzung der π -Orbitalwechselwirkung in fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen ist, tragen die PE-Spektren der Triazadiborolidine mit verschiedenen Bor-Substituenten Z ebenfalls bei (Abb. 5, Tab. 1 und 5). Da die beobachteten PE-Banden der Bor-Heterocyclen jedoch über keine Schwingungsfinestruktur verfügen, ist der Versuch einer Zuordnung von π_1 qualitativ auf Substituenteneffekte und semiquantitativ auf Modellrechnungen angewiesen.

Die PE-Spektren des Dichlor- (1q) und Dibromtriazadiborolidins (1r) weisen im Anschluß an die beiden $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_2)$ -Banden des Ringgerüsts eine Serie von vier scharfen Banden auf, deren Form für eine Ionisierung „freier“ Elektronenpaare typisch ist²¹⁾. Die zugehörigen Ionisierungsenergien der Brom-Verbindung sind dabei um etwa 0.7 eV niedriger als die der Chlor-Verbindung. Durch symmetriegerechte Mischung der – bei Vernachlässigung von „through space“-Effekten²³⁾ – energetisch entarteten symmetrischen (+) und antisymmetrischen (–) Linearkombinationen ($\sigma_-, \sigma_+, \pi_-, \pi_+$) der Halogenorbitale mit geeigneten σ - und π -Molekülorbitalen des Ringgerüsts sollten diese dem MO-Diagramm der Abb. 6 entsprechend aufspalten.

Das Wechselwirkungsdiagramm geht hierbei von der durch CNDO/S-Rechnungen geforderten Orbitalsequenz der B–H-Verbindung 1p aus, wonach über dem totalbindenden π_1 -Orbital zwei energetisch kaum verschiedene σ -Orbitale auftreten sollten. Als Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme ist die breite Bande bei 11.41 eV zu werten. Bei Wechselwirkung des Triazadiborolidingerüsts mit Halogen- σ - und π -Orbitalen resultiert unter Berücksichtigung induktiver Effekte die CNDO/S-Orbitalsequenz der Verbindung 1q (Abb. 6). Die Modellrechnungen reproduzieren zwar das Aufspaltungsmuster recht befriedigend, in Anbetracht der geringen Energieunterschiede und der Bandenüberlagerungen im σ -Ionisationsbereich sind jedoch Orbitalvertauschungen nicht auszuschließen (Tab. 5).

²³⁾ R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971).

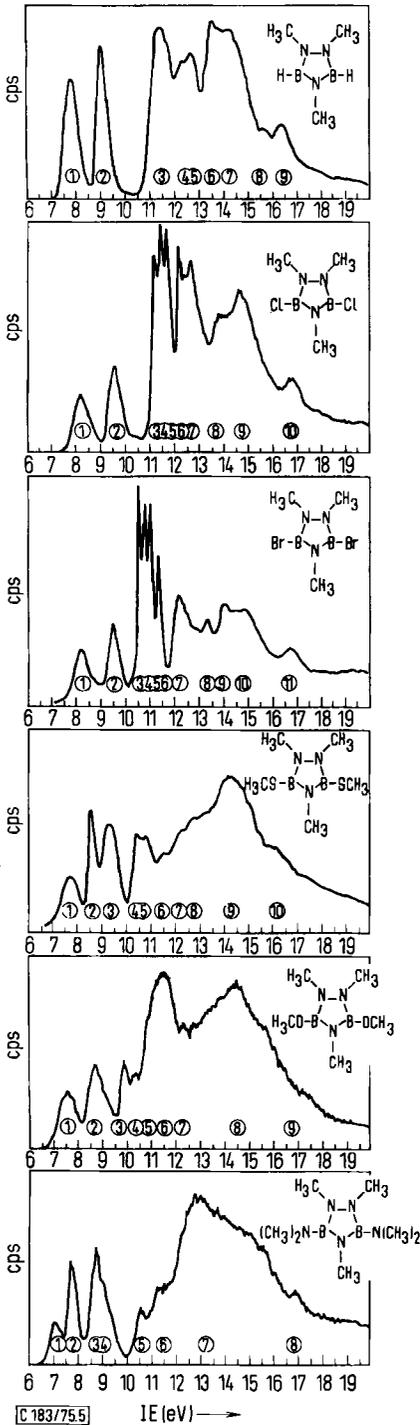


Abb. 5. PE-Spektren
 von Triazadiborolidinen (1p-1u)
 mit den Bor-Substituenten Z = H, Cl,
 Br, SCH₃, OCH₃ und N(CH₃)₂

Tab. 5. Ionisierungsenergien IE_v (eV) und CNDO/S-Orbitalenergien $-\epsilon - 2$ (eV) (< 13 eV) von Triazadiborolidinen mit unterschiedlichen Bor-Substituenten Z

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
Z = H	IE_v	7.78	8.98	11.41	12.4	12.67		
(1p)	$-\epsilon - 2$	7.85	8.95	10.95	11.94	11.98		
		$2a_2(\pi)$	$4b_2(\pi)$	$7b_1$	$3b_2(\pi)$	$6b_1$		
Z = CH ₃	IE_v	7.47	8.74	(10.8)	11.1	(11.5)	(12.4)	
(1b)	$-\epsilon - 2$	7.73	8.93	10.38	11.07	11.71	12.36	
		$3a_2(\pi)$	$5b_2(\pi)$	$9b_1$	$11a_1$	$4b_2(\pi)$	$10a_1$	
Z = Cl	IE_v	8.22	9.56	11.19	11.46	11.69	12.15	12.64
(1q)	$-\epsilon - 2$	8.08	9.29	10.69	11.14	11.30 ^{a)}	12.00	12.44
		$3a_2(\pi)$	$5b_2(\pi)$	$9b_1$	$11a_1$	$4b_2(\pi)$	$8b_1$	$10a_1$
Z = CH ₃ S	IE_v	7.74	8.59	9.30	10.42	10.74	(11.56)	12.49
(1s)	$-\epsilon - 2$	7.65	8.51 ^{a)}	9.36	9.64	10.17	11.13	12.44
		$4a_2(\pi)$	$6b_2(\pi)$	$5b_2(\pi)$	$3a_2(\pi)$	$13a_1$	$10b_1$	$7b_1$
Z = CH ₃ O	IE_v	7.54	8.69	9.85	(10.4)	(10.9)	11.5	(12.78)
(1t)	$-\epsilon - 2$	7.35	8.42	10.07	$10.37^{a)}$	10.61	$11.34^{a)}$	12.22
		$4a_2(\pi)$	$6b_2(\pi)$	$12b_1$	$5b_2(\pi)$	$12a_1$	$3a_2(\pi)$	$12a_1$
							$11a_1$	$12a_1$
Z = (CH ₃) ₂ N	IE_v	7.05	7.71	8.75	(8.9)	10.58	(11.4)	12.30
(1u)	$-\epsilon - 2^{c)}$	7.27	8.01 ^{a)}	8.13 ^{a)}	8.83	10.86	11.20	12.22
		$18b(\pi)$	$22a(\pi)$	$17b(\pi)$	$21a(\pi)$	$16b$	$20a$	$19a(\pi)$
							$15b$	$18a$

a) Weitgehend am Z-Substituenten lokalisiertes π -Orbital.

b) Breite, nicht auflösbare Bande.

c) Für die Dimethylaminogruppen wurde eine Verdrehung um 60° aus der Ringebene angenommen.

Eine Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen Ionisierungsenergien (<13 eV) von Triazadiborolidinen mit den Bor-Substituenten Z = H, CH₃, Cl, SCH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ in Tab. 5 zeigt, das sich trotz der Vielzahl an Banden des σ -Ionisations-

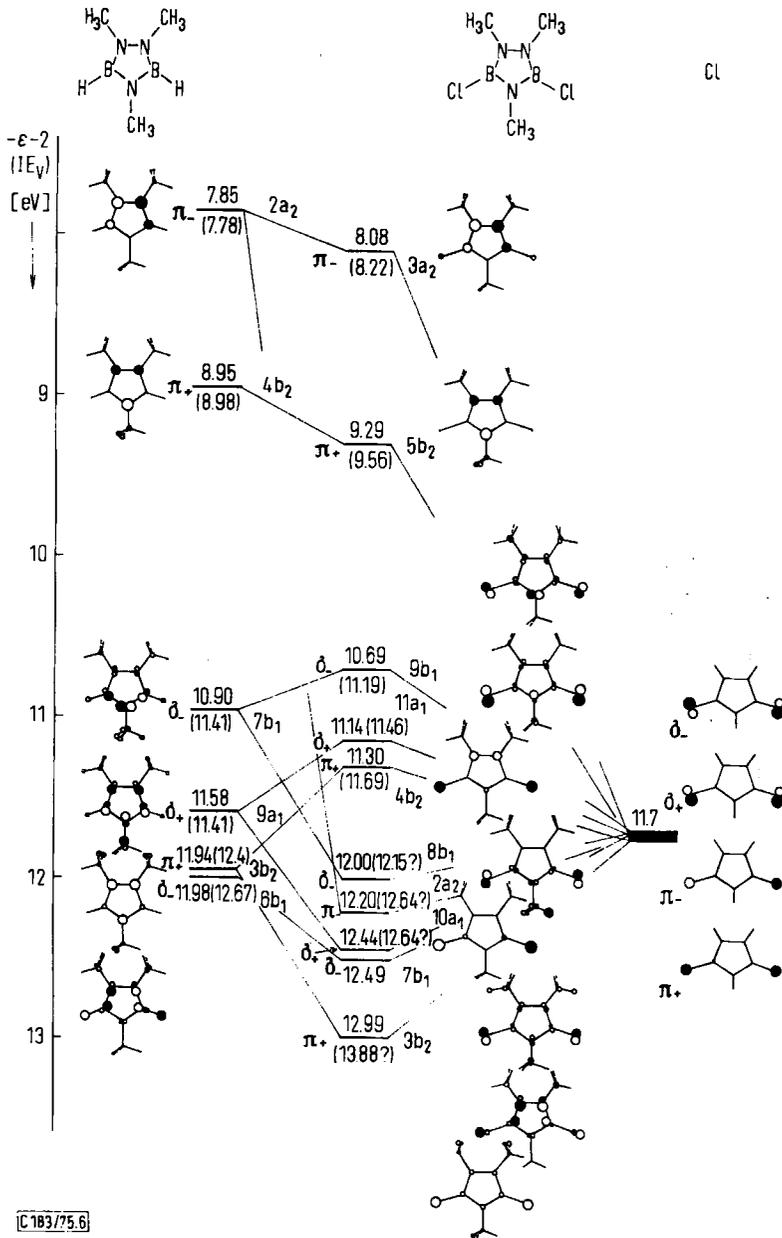


Abb. 6. CNDO/S-MO-Diagramm zur Wechselwirkung von Halogenorbitalen mit dem Fünfringgerüst des Triazadiborolidins (Ionisierungsenergien in eV)

bereichs, Aufspaltungsmuster sowie substituentenbedingte Änderungen der Ionisierungsenergien mit den Orbitalenergien befriedigend korrelieren lassen. Mit Vorbehalten ordnen wir daher die Ionisation des $b_2(\pi_1)$ -Orbitals von **1p** ($Z = H$) einer Bande bei 12.4 eV, die von **1b** ($Z = CH_3$) einer Bande im Bereich ≈ 11.5 eV zu.

1.3. Triazadiborolidine: Variation der Stickstoff-Substituenten

Eine Variation der Stickstoff-Substituenten des Zentrums X (2) in den B_2N_3 -Ringssystemen **1a**–**1i** ändert die Ionisierungsenergien der bei C_{2v} -Molekülsymmetrie ausschließlich induktiv beeinflussbaren $a_2(\pi_3)$ -Orbitale nur unwesentlich; die ausgeprägteste Destabilisierung um 0.23 eV relativ zur N–H-Verbindung **1a** bewirkt der Donor $X = N-Sn(CH_3)_3$ (**1e**), während in **1f** ($X = N-B[N(CH_3)_2]_2$) die der ersten Band vorgelagerte Schulter bei ≈ 7.2 eV vermutlich auf eine Ionisation des Diaminobor-Substituenten zurückzuführen ist¹⁸⁾, zumal eine Schulter nahezu gleicher Ionisierungsenergie auch im PE-Spektrum von **1n** beobachtet wird (Abb. 1, Tab. 1). Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, daß eine Verdrillung von Substituenten aus der Ebene des Ringgerüsts ($\omega \neq 0^\circ, 90^\circ$) die Molekülsymmetrie erniedrigt und damit neben induktiven Effekt auch die einer σ/π -Mischung die Lage des „ $a_2(\pi_3)$ “-Orbitals energetisch beeinflusst. Dieses gilt insbesondere für die Verbindung **1h**, in der der sperrige $P[N(CH_3)_2]_2$ -Substituent mit „pyramidalem“ Phosphor²⁴⁾ vermutlich aus der Fünfringebene herausgedreht ist. Aus diesem Grund besteht auch keine durchsichtige Relation zwischen den ersten Ionisierungsenergien von **1h** und Tris(dimethylamino)phosphin, $P[N(CH_3)_2]_3$ ²⁵⁾.

Das $b_2(\pi_2)$ -Orbital (2) der Verbindungen **1a**–**1i** unterliegt demgegenüber konjugativen und induktiven Substituenteneffekten und sollte somit stärker beeinflusst werden. Wie die Verschiebung der zweiten Bande in den PE-Spektren von **1a**–**e** zeigt, ist dies in der Tat der Fall (Abb. 1, Tab. 1). Auch hier bewirkt wiederum der Trimethylstannyl-Substituent (**1e**) die stärkste Destabilisierung mit 0.69 eV. Im Bis(dimethylamino)-Derivat **1f** ordnen wir Bande ③ (8.66 eV) dem $b_2(\pi_2)$ -Orbital des Ringgerüsts zu; Bande ④ (9.1 eV) entspräche dann dem totalbindenden Substituenten- π -Orbital¹⁸⁾.

Ähnlich wie bei Variation der Bor-Substituenten (vgl. 1.2) unterliegen die beiden höchsten besetzten π -Orbitale auch in den an der Hydrazinbrücke unsymmetrisch substituierten Triazadiborolidinen ($Y \neq Y'$, vgl. (2)) **1k**–**1o** sowohl induktiven als auch konjugativen Substituenteneffekten. Hierbei erweist sich erneut die Trimethylstannylgruppe als wirksamer Donor, wobei relativ zu **1k** das π_3 -Orbital um 0.46 eV, das π_2 -Orbital um 0.35 eV destabilisiert werden (Tab. 1). Die stärkere Anhebung von π_3 gegenüber π_2 entspricht zudem einfachen störungstheoretischen Erwartungen aufgrund der relativen Größen der AO-Koeffizienten beider MOs (vgl. (2)). In der $B[N(CH_3)_2]_2$ -Verbindung **1n** können analog **1f** eine Schulter bei 7.29 eV sowie eine Bande bei 9.13 eV ebenso Ionisationen von Substituentenorbitalen zugeschrieben werden, wie die mäßig ausgeprägten Banden im Bereich 8.1–8.6 eV in den PE-Spektren der $P(CH_3)_2$ - (**1g**, **1o**) und $As(CH_3)_2$ -Verbindungen (**1i**).

²⁴⁾ Vgl. die Strukturbestimmung von $P[N(CH_3)_2]_3$ durch L. V. Vilkov, L. S. Khaikin und V. V. Evdokimov, Zh. Strukt. Khim. 13, 7 (1972) [C. A. 76, 117751f (1972)].

²⁵⁾ PE-Spektroskopische Ionisierungsenergien: 7.49, 7.89, 8.73, 9.87 eV ...; vgl. auch A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und J. R. Schweiger, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6506 (1973).

Bezüglich der Lage des $b_2(\pi_1)$ -Orbitals in Triazadiborolidinen hatten qualitative Argumente für die B–H- und B–Halogen-Derivate sowie CNDO/S-Rechnungen ergeben, daß dieses im Bereich hochliegender σ -Orbitale auftritt (vgl. 1.2). Demnach sollten im Pentamethyltriazadiborolidin **1b** zwischen den $b_2(\pi_2)$ - und $b_2(\pi_1)$ -Ionisationen drei σ -Banden zu beobachten sein (Tab. 5). Auch in den PE-Spektren der offenkettigen Diborylamine $R_2B-NH-BR_2$ mit vermutlich planarem Molekülgerüst, jedoch aufgeweitetem BNB-Winkel, die nur ein BNB- π -MO aufweisen, finden sich mindestens drei Banden im Bereich <12 eV, die somit teils σ -Ionisationen zugeschrieben werden müssen²⁶⁾. Die für **1b** vom CNDO/S-Rechenverfahren für die Bande bei ≈ 11.5 eV erforderte π_1 -Zuordnung erscheint daher sinnvoll. Bezüglich weiterer Argumente, die eine derartige Interpretation stützen, sei auf 2.1 verwiesen. Eine Verfolgung der Substituenteneffekte auf das $b_2(\pi_1)$ -Orbital in den übrigen Derivaten ist jedoch in Anbetracht der Bandenbreiten sowie der im Bereich 10–12 eV bereits zu erwartenden σ -Ionisationen der Substituenten (z. B. in **1d**, **1e**) kaum möglich.

π -Konjugationseffekte

In der Regel wird eine formale Unterbrechung der π -Wechselwirkung zwischen einzelnen Zentren durch Nullsetzen der π -Resonanzintegrale in semiempirischen Modellrechnungen zum Studium von π -Konjugationseffekten auf Orbital- bzw. Ionisierungsenergien eingesetzt²⁷⁾. Dieses Vorgehen stellt eine Umkehr der üblichen π -Wechselwirkungsschemata dar, die MOs zu analysierender Moleküle formal aus denen einfacherer Fragmente aufbauen. Darüber hinaus kann jedoch auch die Änderung der Gesamtenergie als Relativgröße zur Abschätzung von Hyperkonjugations-²⁸⁾ oder Delokalisierungsenergien herangezogen werden. Allerdings ist hierfür das CNDO/S-Modell ungeeignet, da es häufig ungenügende Vorhersagen bezüglich der Gesamtenergien liefert. So wird beispielsweise für die Energiedifferenz von *cis*- und *trans*-Butadien ein Wert von 126 kcal/mol berechnet (experimenteller Wert: 2.2 kcal/mol²⁹⁾). Dieses beruht – wie eine Zerlegung der CNDO-Gesamtenergien nach Gordon³⁰⁾ zeigt – auf der dominierenden Rolle des elektrostatischen Abstoßungsterms $Z_A Z_B / R_{AB}$ (Z_A , Z_B = Kernladungszahlen der Zentren A und B, R_{AB} = interatomarer Abstand) bei Verwendung der *Mataga*- oder *Ohno- γ* -Beziehung⁶⁾. Setzt man statt dessen versuchsweise den im MINDO/1-Modell verwendeten Term $Z_A Z_B \gamma_{AB}$ ein^{29, 31)}, reduzieren sich die Energiedifferenzen verschiedener Konformationen auf experimentell beobachtete Größenordnungen. Im folgenden wird daher zur Diskussion der relativen Gesamtenergien das ursprüngliche CNDO/

²⁶⁾ H. Nöth, D. Nölle und J. Kroner, unveröffentl.

²⁷⁾ Vgl. z. B. W. Schäfer, H. Schmidt, A. Schweig, R. W. Hoffmann und H. Kurz, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1953; H. Schmidt, A. Schweig und A. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1471; C. Müller, A. Schweig und H. Vermeer, *Angew. Chem.* **86**, 275 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 273 (1974); H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer und D. Seebach, *Chem. Ber.* **107**, 1869 (1974); W. Ensslin, H. Bock und G. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2757 (1974).

²⁸⁾ N. C. Baird, *Theor. Chim. Acta* **16**, 239 (1970).

²⁹⁾ M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York 1969.

³⁰⁾ M. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3122 (1969); vgl. auch H. Fischer und H. Kollmar, *Theor. Chim. Acta* **13**, 213 (1969).

³¹⁾ G. Klopman und B. O'Leary, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 445 (1970); K. Jug, *Theor. Chim. Acta* **14**, 91 (1969).

2-Modell³²⁾ verwendet (vgl. 2.2), das sich zur Vorhersage von Konformationsunterschieden zum Teil erst nach modifizierter Parametrisierung³³⁾ recht gut eignet. Absolutwerte der Bindungsenergien werden allerdings auch mit neuen Parametern häufig nur unbefriedigend reproduziert³⁴⁾. Trotz numerischer Unzulänglichkeiten bei der Berechnung von CNDO/2-Bindungsenergien ist jedoch zu erwarten, daß die *relativen* Energieänderungen, die durch selektives Ausschalten von π -Wechselwirkungen einzelner Bindungen resultieren, für verschiedene Heterocyclen ähnlichen Typs zumindest einen korrekten Trend ergeben. Zur Diskussion der π -Konjugationseffekte auf Orbitalenergien wurde indes wiederum das besser geeignete CNDO/S-Modell verwendet (vgl. 2.1).

2.1. Orbitalenergien

Eine Unterbrechung der π -Konjugation verschiedener Bindungen im Rahmen des CNDO/S-Modells führt zu den aufgrund der Knotenverhältnisse (vgl. (2)) zu erwartenden Orbitalanhebungen oder -absenkungen. So werden die $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_1)$ -Orbitale bei Nullsetzen der π -Resonanzintegrale der B...YY'...B-Bindung (Tab. 6: A) destabilisiert, die $b_2(\pi_2)$ -Orbitale hingegen stabilisiert. Bei Ausschalten der konjugativen π -Wechselwirkung B...X...B (Tab. 6: B) ändern sich die $a_2(\pi_3)$ -Orbitale nur unbedeutend, da sie nur induktiven Effekten von X unterliegen (vgl. 1.), während die $b_2(\pi_2)$ - und $b_2(\pi_1)$ -Orbitale bis zu 0.5 eV destabilisiert werden. Eine an der Y...Y'-Bindung unterbundene π -Wechselwirkung (Tab. 6: C) führt schließlich zu einer Absenkung von $a_2(\pi_3)$ und Anhebung von $b_2(\pi_2)$ und damit zu einer Orbitalvertauschung. Auch das $b_2(\pi_1)$ -Orbital wird dadurch erwartungsgemäß erheblich destabilisiert.

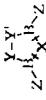
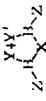
Von Interesse ist die Größe der jeweiligen Effekte Δ , da sie in Relation zu den π -Bindungsordnungen (vgl. 3.) und Gesamtenergieänderungen (vgl. 2.2) stehen und somit Rückschlüsse auf das Ausmaß einer cyclischen π -Konjugation in fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen zulassen. So beeinflusst beispielsweise eine Unterbrechung der Wechselwirkung der schwächsten (Y...Y')- π -Bindung die Lage der YY'-antibindenden $a_2(\pi_3)$ - und der YY'-bindenden $b_2(\pi_2, \pi_1)$ -Orbitale in den hydrazinverbrückten Systemen (**1b**, **2b**, **5**) wesentlich stärker als in den Heterocyclen mit Disulfidbrücke (**3b**, **4**) (Tab. 6 und 7). Ein Vergleich der Orbitalenergieänderungen durch eingeschränkte π -Konjugation nach Typ A und B (Tab. 6) zeigt ferner, daß die Stabilisierung der $a_2(\pi_3)$ - und $b_2(\pi_1)$ -Orbitale eines Dimethylhydrazinbruchstückes (≈ 1.1 eV bzw. ≈ 0.9 eV) durch Bor- π -Orbitale stets größer ist als die einer Disulfidbrücke (≈ 0.6 eV bzw. ≈ 0.3 eV). Desgleichen wird ein am Zentrum X lokalisiertes π -Orbital (Tab. 6: B) durch bindende Wechselwirkung mit Bor- π -Orbitalen bei X = N-CH₃ um 1.2–1.4 eV, bei X = S jedoch nur um 0.6 bis 0.7 eV abgesenkt (Tab. 6: A). Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Schlußfolgerungen bezüglich der π -Konjugation in fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen, die sich durch Vergleich der π -Bindungsordnungen (vgl. 3.) und der Gesamtenergieunterschiede (vgl. 2.2) ergeben. Die Tab. 6 und 7 zeigen außerdem, daß eine d-Orbitalberücksichtigung im CNDO/S-Modell zu keinen signifikanten Änderungen der Orbitalenergien (maximal ± 0.3 eV) führt.

³²⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, New York 1970.

³³⁾ Vgl. z. B. A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6507 (1971); J. D. Andose, A. Rauk und K. Mislow, *ebenda* **96**, 6904 (1971).

³⁴⁾ J. M. Sichel und M. A. Whitehead, *Theor. Chim. Acta* **11**, 220 (1968).

Tab. 6. Ionisierungsenergien sowie π -Orbitalenergien mit und ohne Unterbrechung der π -Konjugation (Werte in eV)

X	Y(Y')	IE _v	 A			 B			 C		
			$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	$-\epsilon - 2^b$	
N-CH ₃ (1b)	N-CH ₃	a ₂ (π_3)	7.73	6.84	7.88	9.46					
		b ₂ (π_2)	8.93	9.79 ^{e)}	8.42 ^{b)}	8.21					
		b ₂ (π_1)	11.71	10.45 ^{f)}	11.36	10.77					
S (2b)	N-CH ₃	a ₂ (π_3)	8.19 (8.04)	7.17 (7.01)	8.25 (8.13)	10.08 (9.75)					
		b ₂ (π_2)	8.74 (8.94)	9.41 (9.53) ^{e)}	8.51 (8.81) ^{b)}	8.15 (8.43)					
		b ₂ (π_1)	11.95 (11.79)	10.57 (10.55) ^{f)}	11.74 (11.56)	10.92 (10.65)					
N-CH ₃ (3b)	S	a ₂ (π_3)	8.55 (8.59)	8.22 (8.28)	8.74 (8.68)	9.35 (9.75)					
		b ₂ (π_2)	9.74 (9.70)	10.39 (10.31) ^{e)}	9.19 (9.07) ^{b)}	8.80 (9.12)					
		b ₂ (π_1)	11.68 (11.56)	11.13 (10.82) ^{f)}	11.44 (11.17)	11.21 (10.97)					
S (4)	S	a ₂ (π_3)	8.78 (8.81)	8.40 (8.45)	8.96 (8.86)	9.68 (9.97)					
		b ₂ (π_2)	9.63 (9.69)	10.00 (10.10) ^{e)}	9.39 (9.47) ^{b)}	8.82 (9.30)					
		b ₂ (π_1)	11.65 (11.54)	11.25 (10.92) ^{f)}	11.58 (11.32)	10.98 (10.77)					
O (5)	N-CH ₃	a ₂ (π_3)	7.76	6.93	7.87	9.49					
		b ₂ (π_2)	10.51	10.27 ^{f)}	11.09 ^{b)}	8.97					
		b ₂ (π_1)	13.48	13.47 ^{e)}	11.61	13.39					
O (10)	O	a ₂ (π_3)	11.68	10.37	11.92	13.44					
		b ₂ (π_2)	12.87	13.90 ^{f)}	11.84 ^{b)}	12.07					
		b ₂ (π_1)	16.84	14.82 ^{e)}	16.11	15.79					

a) Z = CH₃, Ausnahme: 10 (Z = H).

b) Eingeklammerte Werte ohne Schwefel-3d-Orbitalberücksichtigung.

c) Zuordnung unsicher.

d) Nicht vermessen.

e) BXB-MO.

f) YY'-MO.

g) X-MO.

Tab. 7. Effekte auf die Orbitalenergien bei unterbrochener π -Wechselwirkung der Y–Y'-Bindung (eV)

	1b	2b	3b	4	5	10
$\Delta a_2(\pi_3)$	-1.73	-1.89 (-1.71) ^{a)}	-0.80 (-1.16)	-0.90 (-1.16)	-1.73	-1.76
$\Delta b_2(\pi_2)$	0.72	0.59 (0.51)	0.94 (0.58)	0.81 (0.39)	1.54	0.80
$\Delta b_2(\pi_1)$	0.94	1.03 (1.14)	0.47 (0.59)	0.67 (0.77)	0.09	1.05
$\Sigma \Delta b_2(\pi_2, \pi_1)$	1.66	1.62 (1.65)	1.41 (1.17)	1.48 (0.96)	1.63	1.85

^{a)} Eingeklammerte Werte ohne Schwefel-3d-Orbitalberücksichtigung.

Setzt man die π -Resonanzintegrale der B...YY'...B-Bindung gleich Null (Tab. 6: A), so können die berechneten Orbitalenergien in einigen Fällen an PE-spektroskopisch gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien von Molekülfragmenten überprüft werden. Gleichzeitig dienen sie umgekehrt als Basis für ein π -Wechselwirkungsschema, in dem BXB- und YY'-Molekülorbitale formal unter Erhalt der MOs fünfgliedriger Bor-Heterocyclen mit Stickstoff und Schwefel im Ring kombiniert werden (Abb. 7).

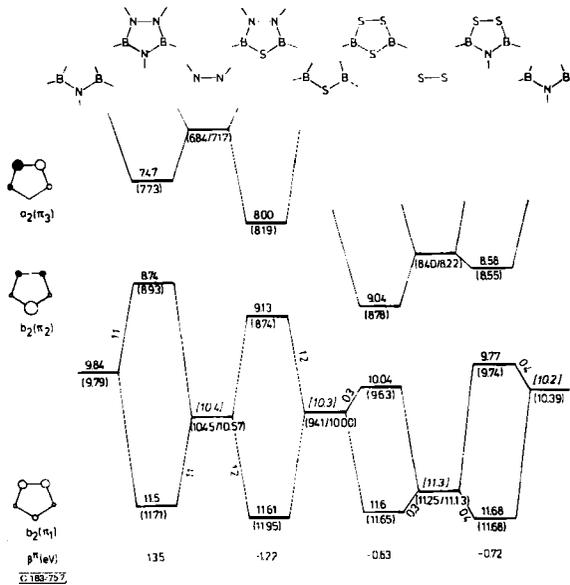


Abb. 7. π -Wechselwirkung in fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen (Werte in eV; in runden Klammern: CNDO/S-Orbitalenergien, in eckigen Klammern: Orbitalenergien bei symmetrischer Aufspaltung)

Das Wechselwirkungsdiagramm der Abb. 7 kann von links nach rechts mit Hilfe der Ionisierungsenergie des totalbindenden BNB- π -Orbitals ($IE_v = 9.84$ eV), die dem PE-Spektrum eines bicyclischen Fünfringsystems entnommen wurde^{16, 26)}, sowie der in 1. zugeordneten $b_2(\pi_1, \pi_2)$ -Orbitalionisierungen (vgl. Tab. 2 und 5) abgeleitet werden. Bei Annahme symmetrischer Aufspaltungen der in Wechselwirkung tretenden Molekülorbitale sowie bei Vernachlässigung von unterschiedlichen induktiven und Winkel-

effekten resultieren für die bindenden π -MOs der Teilsysteme Ionisierungsenergien, die sich direkt mit berechneten Werten der Tab. 6 (A) vergleichen lassen: $-\text{NN}- \approx 10.4 \text{ eV}$ (CNDO/S: 10.45 eV, 10.57 eV), $-\text{BSB}- \approx 10.3 \text{ eV}$ (CNDO/S: 9.41 eV, 10.00 eV), $-\text{S}-\text{S}- \approx 11.3 \text{ eV}$ (CNDO/S: 11.25 eV, 11.13 eV) sowie $-\text{BNB}- \approx 10.2 \text{ eV}$ (CNDO/S:

10.39 eV, 9.79 eV; PE-spektroskopisch: 9.84 eV). Aufgrund der annähernd symmetrischen Aufspaltung dieser in Wechselwirkung tretenden $b_2(\pi)$ -Orbitale liefert das Modell zusätzliche Argumente zur Zuordnung des totalbindenden π_1 -Orbitals (vgl. 1.).

Die in Abb. 7 mitaufgenommenen $a_2(\pi_3)$ -Orbitale der Fünfringsysteme sind im Vergleich mit den berechneten, antibindenden π -MOs der Dimethylhydrazin- (CNDO/S: 6.84 eV, 7.17 eV) bzw. Disulfidbrücke (CNDO/S: 8.22 eV, 8.40 eV) durch π -Wechselwirkung mit hochliegenden Bor- π -Orbitalen stabilisiert. Auffallend ist hier die gute Übereinstimmung der für ein Fünfringsystem (**1b**) berechneten Orbitalenergie (Tab. 6, A: 6.84 eV) und der PE-spektroskopischen Ionisierungsenergie ($IE_v = 6.83 \text{ eV}$) eines semilokalisierten Dimethylhydrazin- $a_2(\pi)$ -Orbitals im sechsgliedrigen Ringsystem Hexamethyltetraazadiborin $\text{B}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_6$ ³¹ *). Auch die Energiedifferenz von bindendem und antibindendem π -Orbital der unverdrillten Disulfidbrücke ($\approx 2.9 \text{ eV}$, vgl. Tab. 6) stimmt gut mit einer aus den PE-Spektren verdrillter Dialkyldisulfide extrapolierten n_+/n_- -Aufspaltung von $\approx 2.5 \text{ eV}$ überein³⁵⁾.

Abb. 7 zeigt weiterhin, daß bei sukzessivem Austausch von N-R-Ringgliedern des Triazadiborolidins gegen Schwefel der stabilisierende bzw. destabilisierende Effekt auf BXB- und YY'-MOs und damit die π -Wechselwirkung in der Reihe $1 \approx 2 > 3 \approx 4$, aufgrund des relativ zu BN-Bindungen geringeren π -Anteils der BS-Bindungen, abnimmt. Die Parameter β^π (Abb. 7), ein entsprechendes Maß für die Größe der π -Wechselwirkungen, errechnen sich aus den zugehörigen Säkulargleichungen bei Einsetzen der Ionisierungsenergien linearkombinierter Teilmoleküle (IE^{BxB} , $IE^{\text{YY}'}$) und der IE_2^2 -Werte der fünfgliedrigen Heterocyclus (Tab. 1) nach (3)³⁶⁾:

$$\beta^\pi = -\sqrt{(IE^{\text{BxB}} - IE_2^2)(IE^{\text{YY}'} - IE_2^2)} \quad (3)$$

2.2. Gesamtenergien

Tab. 8 enthält einen Vergleich der bei Unterbrechung der π -Konjugation einzelner Bindungen im CNDO/2-Verfahren berechneten Gesamtenergieverluste ΔE_G .

Da das CNDO/2-Modell unter Einschluß von Schwefel-3d-Orbitalen insbesondere für die SS-Bindung unrealistisch hohe π -Bindungsordnungen und Bindungsenergieänderungen liefert, sei die anschließende Diskussion auf die Ergebnisse von CNDO/2-Rechnungen ohne d-Orbitalbeteiligung bezogen. Tab. 8 läßt folgende Einflüsse auf die Gesamtenergien bei selektiver Einschränkung der π -Konjugation erkennen:

*) Wie früher gezeigt⁵⁾, liegen Tetraazadiborine zwar in einer Twistform vor, doch beeinflusst eine derartige Abweichung von der Planarität die energetische Lage dieses π -Orbitals nach Modellrechnungen praktisch nicht.

³⁵⁾ G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. 107, 68 (1974); M.-F. Guimon, C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo, Tetrahedron Lett. 1975, 441.

³⁶⁾ Vgl. z. B. H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. 85, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 734 (1973).

1. Die Energieverluste sind proportional der Größe der π -Bindungsordnungen.
2. Ein Nullsetzen der π -Resonanzintegrale von BN- und BO-Bindungen ist wesentlich effektiver als im Falle von BS-Bindungen.
3. Der π -Charakter von BY-Bindungen ist ausgeprägter als der von BX-Bindungen (bei gleichen Ringgliedern X und Y).
4. Eine Unterbrechung an der schwächsten (Y-Y')- π -Bindung zeigt die gegenüber SS- und OO-Bindungen deutlich bevorzugte π -Konjugationsfähigkeit der NN-Bindung.

Tab. 8. Abnahme der CNDO/2-Gesamtenergien ΔE_G (kcal/mol) bei Einschränkung der π -Konjugation

X	Y/Y' ^{a)}	$\begin{array}{c} \text{Y-Y}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{X} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y-Y}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{B} \quad \text{X} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y-Y}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{B} \quad \text{X} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y+Y}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{B} \quad \text{X} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z} \end{array}$
		ΔE_G	A ΔE_G	B ΔE_G	C ΔE_G
N-CH ₃	N-CH ₃ (1b)	$\equiv 0$	135.1	126.5	8.8
S	N-CH ₃ (2b)	$\equiv 0$	158.3	55.9	6.9
N-CH ₃	S (3b)	$\equiv 0$	56.9	145.9	2.3
S	S (4)	$\equiv 0$	67.0	65.3	1.7
O	N-CH ₃ (5)	$\equiv 0$	138.4	117.6	5.8
O	O (10)	$\equiv 0$	136.9	128.5	0.6

^{a)} Z = CH₃ mit Ausnahme von **10** (Z = H).

In Übereinstimmung mit den in 2.1 aus Orbitalenergieänderungen erhältlichen Schlußfolgerungen nimmt damit die π -Konjugationstendenz wiederum in der Reihe **1b** > **2b** > **3b** > **4** ab.

Um eine qualitative Relation der Größe dieser π -Konjugationseffekte in fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen zu anderen cyclischen π -Elektronensystemen zu erhalten, seien diese im folgenden den Ergebnissen analoger Modellrechnungen für Benzol, Borazin und carbocyclische Fünfringsysteme gegenübergestellt, in denen jeweils die π -Resonanzintegrale der schwächsten π -Bindung (bei allerdings unveränderter σ -Bindung) Null gesetzt wurden. Dieses Vorgehen ähnelt dem von *Breslow*³⁷⁾ bei der Definition des Begriffes der Aromatizität durch Vergleich von Energieunterschieden offenkettiger und cyclischer π -Elektronensysteme. Für die im Rahmen dieser Untersuchung zum Vergleich einbezogenen Verbindungen ergibt sich aufgrund der CNDO/2-Gesamtenergieänderungen folgende Abstufung der π -Konjugationseffekte: Benzol (114.9 kcal/mol) > Borazin (72.9 kcal/mol) > Pyrrol (68.8 kcal/mol) > Thiophen (55.7 kcal/mol) > Furan (48.1 kcal/mol) \gg **1b** (8.8 kcal/mol) > **2b** (6.9 kcal/mol) > **3b** (2.3 kcal/mol) > **4** (1.7 kcal/mol) (Tab. 8)*). Die numerischen Werte lassen zwar keine Korrelation mit den nach unterschiedlichen Verfahren abgeschätzten Resonanzenergien erkennen, doch entspricht die Sequenz den qualitativen Erwartungen. Eine cyclische π -Elektronendelokalisation in Bor-Stickstoff- und Bor-Schwefel-Fünfringheterocyclen ist somit geringer als in Kohlenstoff- π -Elektronensystemen oder Borazin. Die beträchtlichen Unterschiede

³⁷⁾ R. *Breslow*, Acc. Chem. Res. **6**, 393 (1973); vgl. auch N. C. *Baird*, J. Chem. Educ. **48**, 509 (1971); L. J. *Schaad* und B. A. *Hess*, ebenda **51**, 640 (1974).

* Eine neuere Abschätzung der Resonanzenergien carbocyclischer Fünfringsysteme findet sich in l. c.³⁸⁾

³⁸⁾ G. *Del Re* in E. D. *Bergmann* und B. *Pullman*, Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity, Bd. III, S. 74, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, und dort angegebene Zitate.

zwischen Furan und den Bor-Heterocyclen sind qualitativ damit zu erklären, daß carbocyclische Systeme in einer „valence-bond“-Schreibweise energetisch günstigere Strukturen ergeben als die fünfgliedigen Ring-Verbindungen 1–4.

3. Bindungsordnungen, Ladungsdichten und ^{11}B -Kernresonanzverschiebungen

Analog den offenkettigen Bor-Stickstoff- und Bor-Schwefel-Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ ($\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{SCH}_3$)¹⁾ weist auch in cyclischen Bor-Verbindungen die BN-Bindung einen höheren π -Anteil als die BS-Bindung auf^{*)}, wie außer kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen³⁹⁾ sowie der Diskussion in 2.1 und 2.2 vor allem die Ladungsdichte-Bindungsordnungs-Diagramme (Abb. 8) deutlich zeigen. Demgegenüber sind die π -Bindungsanteile der NN- und insbesondere der SS-Bindung relativ gering. Aus diesem Grund erscheinen die berechneten π -Energieverluste bei Ringöffnung dieser YY'-Bindungen (vgl. 2.2) gemäß den unterschiedlichen Bindungsordnungen zwar deutlich abgestuft, sind jedoch wesentlich kleiner als die aller übrigen π -Bindungen fünfgliedriger Bor-Heterocyclen.

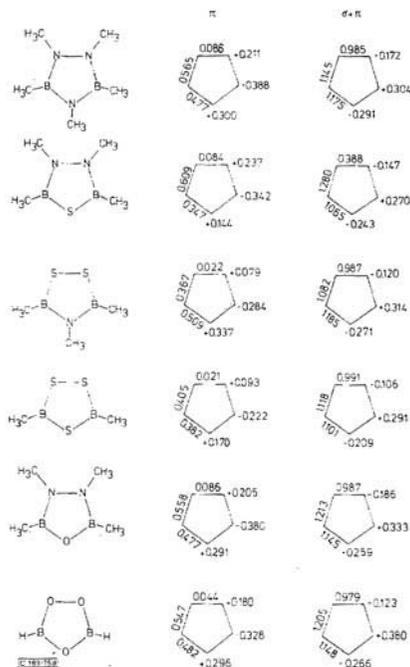


Abb. 8. CND0/S-Ladungsdichten ($q^\pi, q^{\sigma+\pi}$) und -Bindungsordnungen ($p^\pi, p^{\sigma+\pi}$ **) in fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen

^{*)} Die in l. c.¹⁴⁾ postulierte abweichende Reihenfolge der π -Bindungsordnungen $\text{BO} > \text{BS} > \text{BN}$ bezieht sich auf einen Vergleich cyclischer und offenkettiger, strukturell verschiedener Verbindungen.

³⁹⁾ D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974); H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).

^{**)} Bindungsindizes nach l. c.⁴⁰⁾; Schwefel-3d-Orbitale wurden vernachlässigt.

⁴⁰⁾ K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).

Bei sukzessivem Ersatz von N-CH₃- gegen S-Ringglieder (1b → 4) nimmt der π -Akzeptor- und σ -Donorcharakter des Bors deutlich ab. Weiterhin demonstriert Abb. 8, daß Stickstoff über wesentlich ausgeprägtere π -Donoreigenschaften als Schwefel verfügt (vgl. 1.1).

Wie mehrfach berichtet^{1,5,16)}, lassen sich die CNDO/S- π -Ladungsdichten des Bors für eine große Zahl offenkettiger und cyclischer Bor-Verbindungen sehr gut mit chemischen Verschiebungen der ¹¹B-Kernresonanzsignale korrelieren. Dieses gilt auch (vgl. Abb. 9) für die hier diskutierten fünfgliedrigen Heterocyklen. Da sich andererseits auch die vertikalen Ionisierungsenergien der höchsten besetzten a₂(π_3)-Orbitale mit den CNDO/S- π -Ladungsdichten am Boratom korrelieren lassen (Abb. 4), können somit IE_{v,1}, q_B ^{π} und $\delta^{11}\text{B}$ untereinander in Beziehung gesetzt und diese Korrelationen für Vorhersagen bei weiteren Verbindungen eingesetzt werden.

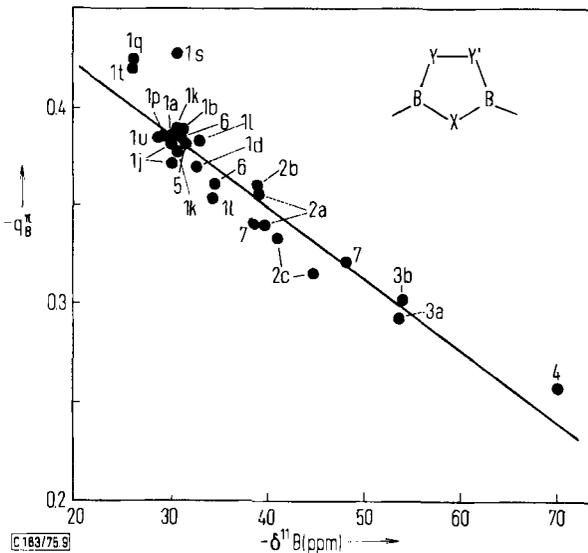


Abb. 9. Korrelation von chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ ³⁹⁾ und CNDO/S- π -Ladungsdichten q_{B}^{π} fünfgliedriger Bor-Heterocyklen

Die Beobachtung, daß lediglich die π -Ladungsdichten, jedoch nicht die Gesamtladungsdichten des Bors mit $\delta^{11}\text{B}$ eine Korrelation ergeben, findet eine einleuchtende Erklärung in der Annahme einer dominierenden Rolle des paramagnetischen Abschirmungsparameters σ_p bei der chemischen Verschiebung. Nach Jameson und Gutowsky⁴¹⁾ üben die Bor- π -Ladungsdichten einen entscheidenden Einfluß auf die mittleren Anregungsenergien, einen wesentlich zu σ_p beitragenden Term, aus. Wenn dieses zutrifft, sollte sich auch eine Beziehung zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und den CNDO/S-Energiedifferenzen der höchsten besetzten (π -) und niedrigsten unbesetzten (π^* -)Orbitale ableiten lassen. Wie Abb. 10

⁴¹⁾ C. J. Jameson und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **40**, 1714 (1964).

zeigt, ist dies in der Tat der Fall^{*)}. Darüber hinaus ist daher auch zu erwarten, daß nicht nur theoretisch berechnete $\pi\pi^*$ -Energiedifferenzen, sondern auch UV-spektroskopische $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien einen vergleichbaren Trend erkennen lassen⁴²⁾. Nach CNDO/S-CI-Rechnungen sollten entsprechende Absorptionen im UV-Meßbereich ($< 50000 \text{ cm}^{-1}$) auftreten, wobei die zugehörigen 1A_1 -Zustände in der Regel aus ungemischten Konfigurationen hervorgehen.

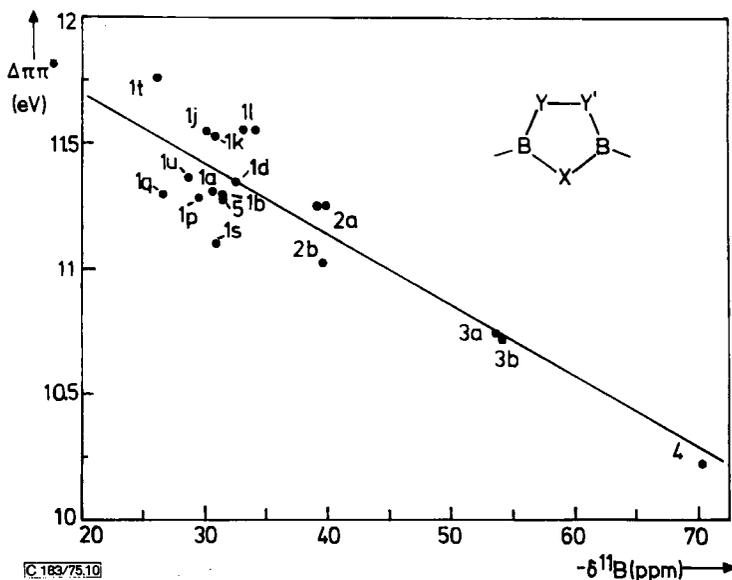


Abb. 10. Korrelation von chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und CNDO/S- $\pi\pi^*$ -Orbitalenergie-differenzen fünfgliedriger Bor-Heterocyclen

Zusammenfassend ergibt somit für fünfgliedrige Bor-Heterocyclen der Vergleich von experimentellen Meßgrößen, wie PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien und kernresonanzspektroskopischen ^{11}B -Verschiebungen, mit den Ergebnissen verschiedener Modellrechnungen – analog offenkettigen Verbindungen – einen höheren π -Charakter der BN- relativ zur BS-Bindung sowie eine Abnahme der π -Konjugation bei Ersatz von Stickstoff gegen Schwefel. Die Korrelierbarkeit von gemessenen und berechneten Daten ($IE_{v,1}$, $\delta^{11}\text{B}$, q_{B}^{\pm} , $\Delta\pi\pi^*$) dient neben den gebotenen Interpretationshilfen einer Überprüfung des angewandten CNDO/S-Modells, das sich nicht nur zur Beschreibung eigenwertsondern auch eigenvektorbezogener Größen bewährt.

^{*)} Eine Mittelwertbildung der vier $\pi\pi^*$ -Orbitalenergie-differenzen der beiden höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale ergibt keine lineare Beziehung. In der Regel sind die in Abb. 10 eingesetzten $\pi\pi^*$ -Werte jedoch deutlich von weiteren $\pi\pi^*$ -Differenzen energetisch abgesetzt.

⁴²⁾ Über den Versuch, Differenzen der ^{13}C -Kernresonanzverschiebungen von C=O- und C=S-Systemen mit deren $n \rightarrow \pi^*$ -Energieunterschieden zu korrelieren, berichten H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.* **86**, 43 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 90 (1974).

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, danken wir für Rechenzeit an der TR 440.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen ist an anderer Stelle beschrieben^{2, 39, 43}. Reinheitskontrollen erfolgten durch NMR- und Massenspektren.

PE-Spektren wurden an einem Photoelektronen-Spektrometer PS 16/18 der Firma Perkin-Elmer, Beaconsfield mit He(I)-Anregung und heizbarem Einlaßsystem aufgenommen. Zur Kalibrierung dienten Xe, Ar und O₂.

CNDO/2-³², EHT-⁴⁴ und PPP-Rechnungen⁴⁵ wurden mit Standardparametern, CNDO/S-Rechnungen mit früher beschriebener Parametrisierung^{1, 6, 46} an der TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, durchgeführt. In CNDO/2- und CNDO/S-Rechnungen verwendeten wir jeweils sp- und spd-Basisätze, EHT-Rechnungen wurden nur mit d-Orbitalberücksichtigung durchgeführt.

Während Orbitalenergien durch den Einschluß von Schwefel-3d-Orbitalen nur wenig beeinflusst werden, wirkt sich dieser wesentlich auf Ladungsdichten, Bindungsordnungen und Gesamtenergien vor allem disulfidverbrückter Systeme aus. Die Gegenüberstellung von Orbital- und vertikalen Ionisierungsenergien basiert auf den üblichen Annahmen wie der Gültigkeit von Koopmans' Theorem¹⁷ und einer Nullpunktkorrektur um -2 eV (CNDO/S).

Orbitaldiagramme zeichnete ein Benson-Plotter. Für die Fünfringsysteme wurden in Ermangelung von Strukturdaten, mit Ausnahme von **4**⁷ und **10**⁸, idealisierte Bindungsabstände und -winkel in die Rechnungen eingesetzt. In allen Fällen setzten wir das Vorliegen eines planaren Ringskeletts voraus.

⁴³ D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **27 B**, 1425 (1972); W. Winterstein, Diplomarbeit, Univ. München 1973.

⁴⁴ R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).

⁴⁵ $U_B = 0.0$ eV, $U_N = -20.08$ eV, $U_S = -20.42$ eV, $U_O = -33.00$ eV, $\beta_{BN} = -2.20$ eV, $\beta_{BS} = -1.62$ eV, $\beta_{BO} = -2.00$ eV, $\beta_{NN} = -1.70$ eV, $\beta_{SS} = -1.62$ eV, $\gamma_{BB} = 5.97$ eV, $\gamma_{NN} = 12.33$ eV, $\gamma_{SS} = 10.84$ eV, $\gamma_{OO} = 22.50$ eV. Zweizentrenelektronenabstoßungsintegrale nach der Nishimoto-Mataga- γ -Beziehung.

⁴⁶ J. Kroner, W. Strack, F. Holsboer und W. Kosbahn, Z. Naturforsch. **28 B**, 188 (1973).