

MINDO/3-Rechnungen und PE-Untersuchungen zur Reaktionsweise von Azabicyclen

Wolfgang Schmidt, Hans-Joachim Ballschmidt, Martin Klessinger*,
Albert Heesing und Wilhelm Herdering

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 5. Juli 1982

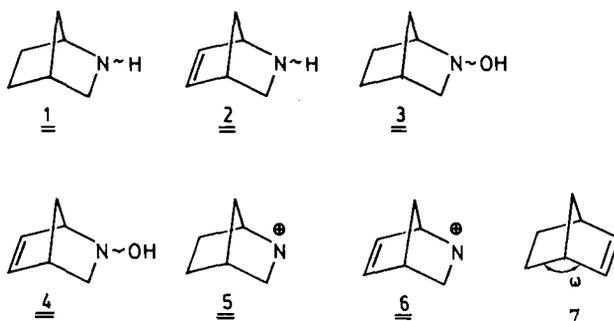
Aufgrund von PE-Spektren sowie aufgrund nach der MINDO/3-Methode berechneter Orbitalenergien und Bildungsenthalpien wird der Effekt einer möglichen Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und den π -Elektronen in 2-Azabicyclo[2.2.1]hept-5-en (**2**) und im *N*-Hydroxy-Derivat **4** diskutiert. MINDO/3-Rechnungen für die entsprechenden Nitrenium-Ionen geben Hinweise auf den Mechanismus der Umlagerung der *O*-Tosylderivate von **4** und auf die Struktur der intermediär auftretenden Nitrenium- und Carbenium-Ionen.

MINDO/3 Calculations and PE Investigations on the Mode of the Reaction of Azabicyclic Compounds

On the basis of PE spectra as well as orbital energies and heats of formation calculated by means of the MINDO/3 method the effect of a possible interaction between the nitrogen lonepair and the π electrons in 2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-ene (**2**) and its *N*-hydroxy derivative **4** is being discussed. MINDO/3 calculations for the corresponding nitrenium ions indicate a possible mechanism for the rearrangement reaction of the *O*-tosyl derivatives of **4** and for the structure of nitrenium and carbenium ions which should be intermediates for this mechanism.

Eine Schwierigkeit beim Studium von Reaktionsmechanismen besteht darin, daß sich instabile Zwischenstufen nicht direkt untersuchen lassen. Hier können quantenchemische Rechnungen Informationen liefern, die auf anderem Wege nicht erhältlich sind. Im Zusammenhang mit experimentellen Untersuchungen zur Umlagerung 2-azabicyclischer Systeme¹⁾ interessierte, in welchem Maße die Reaktivität von *N*-Hydroxy-Derivaten des 5-Azanorbornens durch eine Wechselwirkung durch den Raum zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und der Doppelbindung bestimmt wird und welche Struktur und relative Stabilität die möglicherweise bei dieser Umlagerung intermediär auftretenden Nitrenium- und Carbenium-Ionen besitzen. Deshalb wurden einerseits die PE-Spektren der gesättigten und ungesättigten bicyclischen Amine **1** und **2** und der entsprechenden *N*-Hydroxyverbindungen **3** und **4** untersucht und andererseits MINDO/3-Rechnungen für diese Verbindungen sowie für die entsprechenden Nitrenium-Ionen **5** und **6** und ihre Umlagerungsprodukte durchgeführt.

Wegen der Anzahl und Größe der zu untersuchenden Systeme und da aufgrund der Fragestellung eine vollständige Geometrieoptimierung sehr wesentlich ist, kam nur ein semiempirisches Rechenverfahren in Frage. Es wurde daher die MINDO/3-Methode²⁾ verwendet, die sich bei der Berechnung ähnlicher Systeme bereits bewährt hat³⁾ und die im Gegensatz zur MNDO-Methode⁴⁾ für die relativen Stabilitäten klassischer und nicht-klassischer Kationen einfacher Kohlenwasserstoffe Ergebnisse liefert, die mit denen detaillierter ab-initio Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation übereinstimmen^{5,6)}.



1. Die Azabicyclen und ihre *N*-Hydroxy-Derivate

Die Ergebnisse von MINDO/3-Rechnungen mit Standardparametern²⁾ und vollständiger Geometrieoptimierung⁷⁾ für die Moleküle **1**–**4** sind in Tab. 1 zusammengefaßt und den entsprechenden Daten für das Norbornen (**7**) gegenübergestellt. Ebenfalls angegeben sind die PE-spektroskopisch bestimmten Ionisationspotentiale, die aufgrund ihrer Lage im Spektrum und ihrer Bandenform sowie durch Vergleich mit den PE-Spektren verwandter Verbindungen der Ionisation aus dem Orbital des freien Elektronenpaares bzw. aus dem π -Orbital der CC-Doppelbindung zugeordnet werden können.

Tab. 1. PE-Daten (IP in eV) und nach der MINDO/3-Methode berechnete Orbitalenergien ϵ (in eV), Bildungswärmen ΔH_f (in kJ/mol) und Geometrien (Atomabstände r in pm) der Azabicyclen **1**–**4** sowie des Norbornens **7**

	1		2		3		4		7	
	endo	exo	endo	exo	endo	exo	endo	exo	ber.	exp. ¹⁹⁾
PE-Daten										
IP ₁	8.5		8.6		8.9		8.8		9.0	
IP ₂	-		9.4		-		9.3		-	
Orbitalenergien										
ϵ_1	-8.5	-8.6	-8.6	-8.5	-8.3	-8.4	-8.3	-8.4	-9.19	
ϵ_2			-9.3	-9.3			-9.2	-9.3		
Bildungswärmen										
ΔH_f	85	84.6	236.5	234.8	52.7	54.8	200.5	204.3	188.5	-
Geometrien										
r_{12}	146	147	147	147	148	149	149	150	153	153
r_{16}	155	155	153	153	155	155	153	153	156	155
r_{26}	251	241	246	237	257	239	251	233	252	243
r_{56}	153	154	135	136	154	153	135	136	154	156
r_{23}	145	145	145	145	147	148	148	148	136	134
r_{17}	155	155	156	156	155	155	155	155	156	157
r_{27}	227	235	228	237	224	240	226	239	234	230
ω	118	111	117	110	122	107	119	106	115	110

ω : durch die Zentren 2, 1, 4 und 6 definierter Diederwinkel

Die berechneten Geometrien der Azabicyclen unterscheiden sich praktisch nur in der durch die Einführung des Stickstoffs bedingten Unsymmetrie von derjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe⁸⁾. Der Einfluß der *endo*- bzw. *exo*-Stellung des Substituenten am N ist gering und äußert sich hauptsächlich im Winkel ω zwischen den Zweierbrücken, wobei das Molekül bei *endo*-ständigen Substituenten stärker aufgeweitet ist.

Die berechneten Bildungswärmen lassen keine ausgeprägten Stabilitätsunterschiede zwischen der *endo*- und der *exo*-Form der Azabicyclen erkennen: Bei den Aminen sind die *exo*-Formen um 0.4–1.7 kJ/mol günstiger, bei den Hydroxylaminen beträgt der Unterschied 2.1–3.8 kJ/mol zugunsten der *endo*-Form.

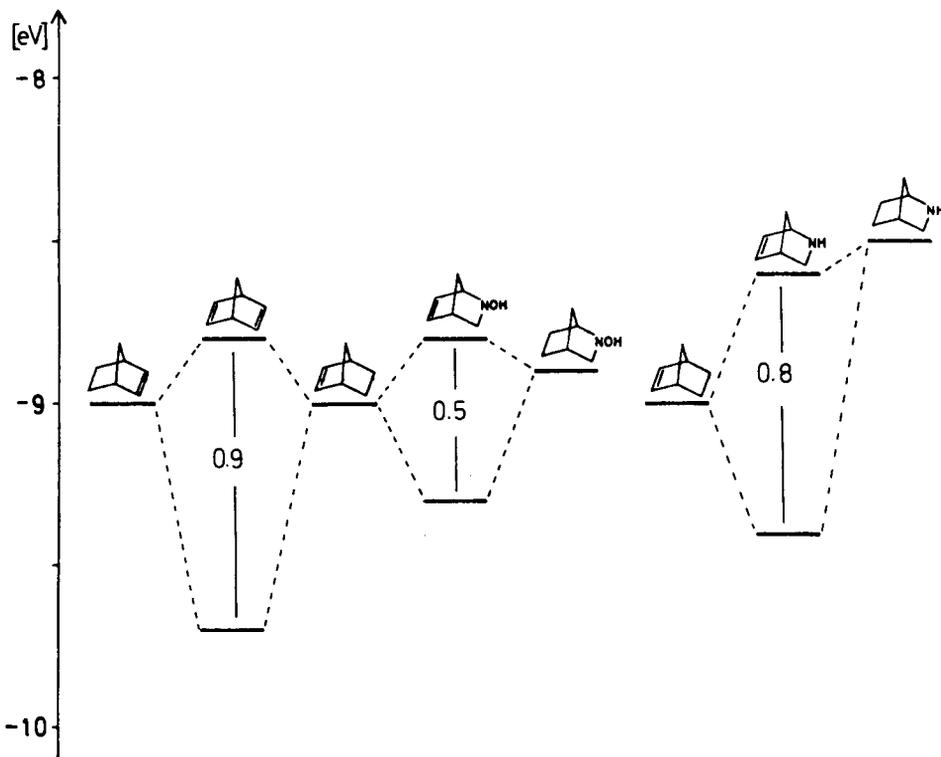


Abb. 1. PE-spektroskopische Daten zur Orbitalwechselwirkung in Norbornadien, 2-Azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ol (4) sowie in 2-Azabicyclo[2.2.1]hept-5-en (2)

Bei den ungesättigten Azabicyclen sollte ähnlich wie bei Norbornadien¹⁰⁾ eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar und der Doppelbindung möglich sein, die anhand des PE-Spektrums nachgewiesen werden kann¹¹⁾. Aus Abb. 1 ist zu sehen, daß beim ungesättigten Hydroxylamin 4 im Vergleich zu Norbornen und zur gesättigten Verbindung 3 erwartungsgemäß das höhere Orbital angehoben und das tiefere abgesenkt wird, so daß die Aufspaltung etwa 0.5 eV beträgt. Beim Amin 2 ist die Aufspal-

tung mit 0.8 eV um etwa 0.3 eV größer als der Unterschied der Ausgangsenergien, wobei auch das obere Orbital geringfügig stabilisiert wird.

Anhand der PE-Spektren kann nicht entschieden werden, ob die Ionisationspotentiale (IPs) der *endo*- und der *exo*-Form von **2** bzw. **4** sich so wenig unterscheiden, daß keine getrennten Banden auftreten, oder ob nur eine der beiden Formen vorliegt. Im Rahmen der Gültigkeit der Koopmans-Näherung¹²⁾ lassen sich die unterschiedlichen IPs für die *exo*- und die *endo*-Form anhand der berechneten Orbitalenergien abschätzen. Im Falle des ungesättigten Amins **2**, wo die Übereinstimmung zwischen der Rechnung und den gemessenen IPs sehr gut ist, ist nach den MO-Daten erwartungsgemäß die Wechselwirkung in der *exo*-Form größer, da hier das freie Elektronenpaar in der der Doppelbindung näheren *endo*-Stellung angeordnet ist. Der Unterschied liegt mit 0.1 eV allerdings praktisch innerhalb der Fehlergrenze der PE-Messung. Wäre der Stabilitätsunterschied zwischen der *endo*- und der *exo*-Form allein auf diese Orbitalwechselwirkung zurückzuführen, so müßte man aus den Bildungsenthalpien auf einen stabilisierenden Effekt schließen, während allgemein die Wechselwirkung zwischen doppelt besetzten Orbitalen eine Destabilisierung zur Folge haben sollte. Bei den Hydroxylaminen ist die für das freie Elektronenpaar berechnete Orbitalenergie dem Betrage nach zu klein, so daß im Gegensatz zu den experimentellen Befunden die berechneten Energien des π_{CC} -Orbitals in **7** und des n_N -Orbitals in **3** soweit auseinanderliegen, daß beim ungesättigten Hydroxylamin **4** weder in der *endo*- noch in der *exo*-Form eine zusätzliche Aufspaltung infolge einer Wechselwirkung durch den Raum erhalten wird. Ähnliche Schwierigkeiten bei MINDO/3-Rechnungen an Systemen mit zwei benachbarten Atomen mit freien Elektronenpaaren sind häufiger beobachtet worden¹³⁾.

2. Struktur der Nitrenium-Ionen und ihre Umlagerungsprodukte

In Tab. 2 sind die berechneten Geometrien und Bildungswärmen für die Nitrenium-Ionen **5** und **6** sowie für die formalen Umlagerungsprodukte **8** und **9** dieser Ionen zusammengestellt.



Die Geometrie für den tiefsten Singulett- und Triplett-Zustand von **5** wurde ausgehend von der optimierten Geometrie von **1** erhalten. In Übereinstimmung mit MNDO-Rechnungen von Ford und Scribner¹⁴⁾ an Alkylnitrenium-Ionen liegt der Triplett-Zustand geringfügig (6 kJ/mol) unter dem Singulett-Zustand.

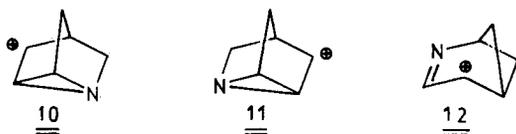
Die Geometrie des Carbenium-Ions **8** mit dem Stickstoff als Brückenkopfatom, das als mögliche Zwischenstufe bei der Umlagerungsreaktion von **3** von Interesse ist, wurde ausgehend von **5** durch Vertauschung von C-1 und N und anschließende Optimierung erhalten. Es ist um 24 kJ/mol stabiler als der Singulett-Zustand von **5** und besitzt eine Struktur, die durch eine unsymmetrische Anordnung der Methylenbrücke im 1-Aza-norbornangerüst gekennzeichnet ist.

Tab. 2. Nach der MINDO/3-Methode berechnete Bildungsenthalpien ΔH_f (kJ/mol) und Geometrien (Atomabstände r in pm) der Azabicyclen-Kationen sowie des 2-Norbornyl- und 5-Norbornenyl-Kationen

	5		8		6		9		
	S	T			S	T		3)	3)
Bildungswärmen									
ΔH_f	989.2	983.3	964.9	1061.2	1146.5	1041.1	-	-	-
Geometrien									
r_{12}	138	137	136	143	144	143	147	148	
r_{16}	161	158	147	159	155	131	-	-	
r_{26}	216	242	249	157	151	239	-	-	
r_{56}	153	153	153	141	145	144	153	141	
r_{23}	143	138	152	150	144	156	148	-	
r_{17}	155	159	168	154	155	244	157	154	
r_{27}	235	218	171	244	239	156	-	-	
ω	97	117	142	66	65	176	104	-	

ω : durch die Zentren 2, 1, 4 und 6 definierter Diederwinkel

Ausgehend von der optimierten Geometrie des gesättigten Nitrenium-Ions **5** findet man für das ungesättigte Nitrenium-Ion **6** sowohl für den Singulett- als auch für den Triplett-Zustand Bindungslängen, die auf einen Aziran-Ring hinweisen, so daß dieses Ion durch die Struktur **10** beschrieben werden kann. Wie von *Ford* und *Scribner*¹⁴⁾ für Arylnitrenium-Ionen beschrieben, wird der Singulett-Zustand durch die Doppelbindung stärker stabilisiert und liegt daher um etwa 80 kJ/mol unter dem Triplett-Zustand.



Vertauscht man in **10** C-1 und N und optimiert die Geometrie dieses umgelagerten Carbenium-Ions, so gelangt man zu einer Struktur **11**, die das Spiegelbild von **10** darstellt. Die gleiche Struktur ergibt sich auch, wenn man im Kation mit der Geometrie von **2** C-1 und N vertauscht und dann optimiert. Geht man dagegen bei der Optimierung von der Geometrie des umgelagerten gesättigten Kations **8** aus, so führt dies zu der Struktur **12**, bei der sich ein gefalteter Cyclobutanring ausgebildet hat. Der Stickstoff befindet sich jetzt in einer dreigliedrigen Brücke. Gegenüber **10** bzw. **11** ist diese Struktur um 20 kJ/mol stabiler.

In Abb. 2 sind die berechneten Strukturen und die Ladungsverteilung der Nitrenium- und Carbenium-Ionen dargestellt. Diese Darstellung läßt die unterschiedliche Neigung zur Ausbildung nicht-klassischer Strukturen erkennen, die auch in der Verteilung der positiven Ladung zum Ausdruck kommt.

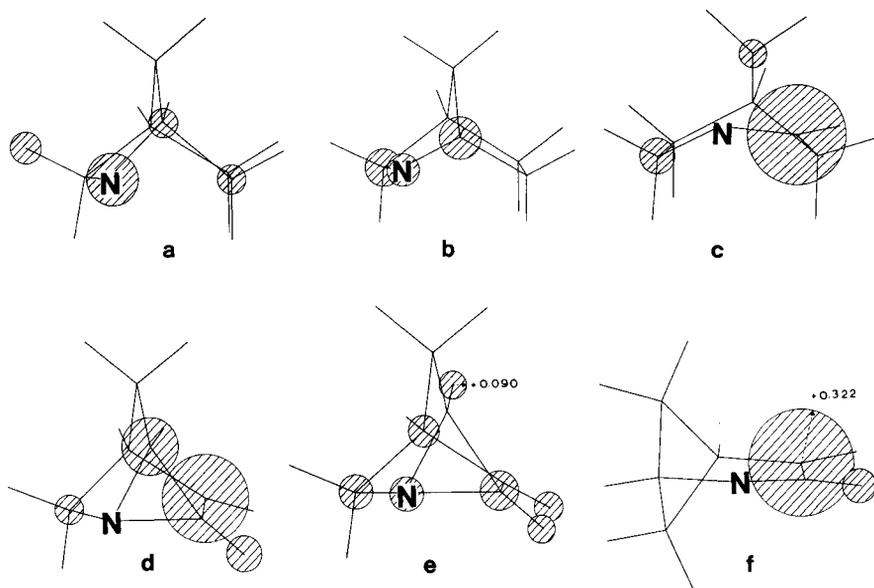
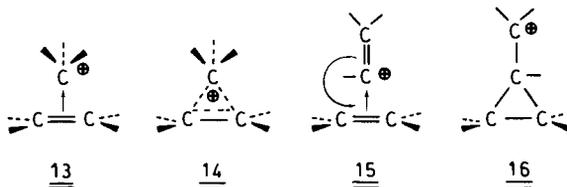


Abb. 2. Berechnete Strukturen und Verteilung der positiven Ladung für die Kationen a) des gesättigtenamins **5** – Singulett, b) des gesättigtenamins **5** – Triplett, c) des umgelagerten gesättigtenamins **17**, d) des ungesättigtenamins **10** – Singulett, e) des ungesättigtenamins **10** – Triplett, f) des Umlagerungsproduktes **12**.

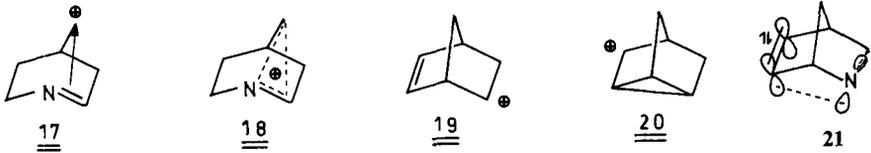
Die Ladungen (>0.09) sind den Radien der Kreise proportional

Am besten lassen sich die verschiedenen Strukturen auf der Grundlage der π -Komplex-Theorie von Dewar¹⁵⁾ rationalisieren. Nach dieser Theorie kann das besetzte π -MO einer Doppelbindung eine dative Bindung mit einem geeigneten Akzeptor eingehen, wobei der π -Komplex durch Rückbindung im Extremfall bis zu einer klassischen Dreiringstruktur stabilisiert werden kann. So läßt sich die Wechselwirkung zwischen einem Carbenium-Ion und einer CC-Doppelbindung als π -Komplex (**13**) formulieren, der auch als nicht-klassisches Carbenium-Ion (**14**) bezeichnet werden kann, während die Rückbindung im π -Komplex **15** zwischen einem Vinylkation und einer CC-Doppelbindung zu dem System des Cyclopropylcarbinyl-Kations (**16**) führt.



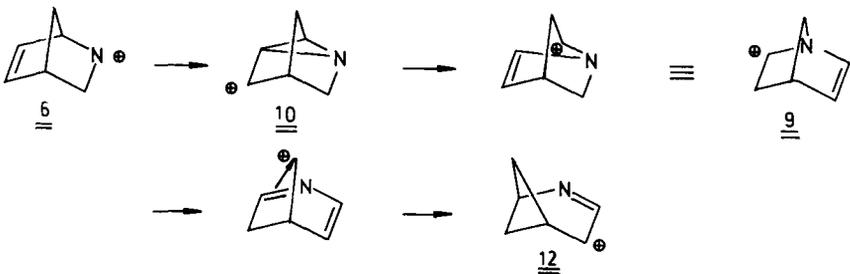
Das gesättigte Nitrenium-Ion **5** besitzt nach den MINDO/3-Ergebnissen ähnlich wie das Norbornyl-Kation³⁾ im wesentlichen eine klassische Struktur¹⁶⁾, während das Umlagerungsprodukt **8** am besten als unsymmetrischer π -Komplex **17** bzw. **18** beschrieben

werden kann, wie er auch beim 2-Norbornyl-Kation als stabilste Geometrie berechnet wird^{3,16}. Der Grund für die Stabilisierung dieser Struktur wäre ähnlich wie beim 2-Norbornyl-Kation in einer Erniedrigung der Ringspannung zu sehen.



Das ungesättigte Nitrenium-Ion ist mit dem 5-Norbornenyl-Kation **19** zu vergleichen, das den π -Komplex durch Rückbindung so stark stabilisieren kann, daß auch eine Formulierung **20** mit einem Dreiring möglich ist. In Übereinstimmung hiermit trägt in der Struktur **10** C-5 den Hauptteil der positiven Ladung. Man kann diese Struktur aber auch durch eine Wechselwirkung durch den Raum zwischen dem leeren p-AO des sp^2 -hybridisierten N-Atoms und dem π -Orbital der Doppelbindung, die durch den kurzen C-N-Bindungsabstand noch begünstigt wird, beschreiben (**21**). Da nur eines der wechselwirkenden Orbitale besetzt ist, ist die Ausbildung des Dreirings mit einem Energiegewinn verbunden. Die höhere Elektronegativität des N-Atoms im Vergleich zum Kohlenstoff im Norbornenyl-Kation ist für die Ausbildung eines Dreirings, in welchem das N-Atom keine positive Ladung trägt, statt eines π -Komplexes verantwortlich.

Da in der Struktur **10** C-1 und N äquivalente Positionen besetzen, führt eine Vertauschung dieser Atome nicht zu einer Umlagerung eines Nitrenium-Ions in ein Carbenium-Ion. Die um 20 kJ/mol stabilere Struktur **12** des Kations ist mit dem unsymmetrischen π -Komplex **17** des gesättigten Systems vergleichbar, wobei hier die Methylenebrücke nicht über der Doppelbindung steht, sondern bis zur Ausbildung des gefalteten Cyclobutanrings weitergewandert ist, wie dies formal im Formelschema angedeutet ist.



In Übereinstimmung mit dieser Formulierung ist die positive Ladung weitgehend an C-4 lokalisiert. Dewar³ berechnete für die entsprechende Umlagerung beim gesättigten Norbornyl-Kation eine Exothermizität von 15 kJ/mol; die zusätzliche Stabilisierung im vorliegenden System kann auf die Ausbildung der C=N-Doppelbindung zurückgeführt werden.

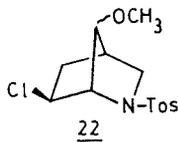
3. Diskussion der Ergebnisse

Weder die PE-Daten noch die Ergebnisse der MINDO/3-Rechnungen weisen bei den Derivaten des 5-Aza-2-norbornens auf eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und der Doppelbindung, die eine Destabilisierung des freien Elektronenpaares und damit eine erhöhte nucleophile Reaktivität¹⁷⁾ oder einen Einfluß auf die relative Stabilität der *endo*- und der *exo*-Form zur Folge haben könnte. Bei rein sterischen Wechselwirkungen würde man unter der Annahme, daß die räumliche Ausdehnung des freien Elektronenpaares größer als die der N–H-Bindung, aber kleiner als die der N–OH-Gruppe ist, für das Amino-Derivat **1** eine Bevorzugung der *endo*-Form, für das Hydroxylamin **3** aber eine Bevorzugung der *exo*-Form erwarten, während bei den ungesättigten Verbindungen **2** und **4** infolge der fehlenden 1,3-Wechselwirkungen gerade die anderen Konfigurationen stabiler sein sollten. Während diese Erwartungen für die ungesättigten Verbindungen **2** und **4** auch in den MINDO/3-Ergebnissen für die Bildungsenthalpien zum Ausdruck kommen, sollte nach den Rechnungen bei dem gesättigten Amin **1** die *exo*-Form und beim gesättigten Hydroxylamin **3** die *endo*-Form stabiler sein. Die NMR-Daten für das ungesättigte Hydroxylamin und sein *O*-Benzoyl-Derivat¹⁾ stimmen mit den Rechnungen und den sterischen Überlegungen überein, während sie bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen wie aufgrund der rein sterischen Überlegungen zu erwarten eine Bevorzugung der *exo*-Form erkennen lassen. Diese Abweichung könnte mit den erwähnten Schwierigkeiten bei MINDO-Rechnungen für Moleküle mit zwei benachbarten Atomen mit freien Elektronenpaaren¹³⁾ zusammenhängen, zumal die berechneten Stabilitätsunterschiede bei den gesättigten Verbindungen außerordentlich klein sind.

Die Ergebnisse der MINDO/3-Rechnungen für die Kationen weisen eine enge Parallelität mit den entsprechenden Daten für die Norbornyl- bzw. Norbornenyl-Ionen auf. Das gesättigte Nitrenium-Ion **5** entspricht ähnlich wie das klassische 2-Norbornyl-Kation einem lokalen Minimum auf der MINDO/3-Fläche; die Daten für eine symmetrische nicht-klassische Struktur, die im Falle des 2-Norbornyl-Kations energetisch ungünstiger ist und keiner stabilen Spezies, d.h. keinem Minimum, entspricht^{3,16)}, wurden nicht bestimmt. Im umgelagerten Ion **8** macht sich der Unterschied zwischen Norbornan und dem Aza-Derivat insofern bemerkbar, als hier kein Minimum für eine klassische Struktur gefunden werden konnte. Zwar ist auch in der Norbornan-Reihe der **17** entsprechende unsymmetrische π -Komplex stabiler als die klassische Struktur, doch ist hier der Unterschied der Bildungswärmen von **5** und **17** mit 25 kJ/mol fast doppelt so groß. Diese Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß das Nitrenium-Ion **5** sich über eine nicht näher bestimmte Barriere in das Ion **8** bzw. **17** umlagert, das durch eine stark positivierete 2-Position charakterisiert ist. Umlagerungs- und Abfangprodukte lassen sich also zwanglos durch einen nucleophilen Angriff auf C-2 des Ions **17** erklären.

Ähnlich wie für das 5-Norbornenyl-Kation **19** wird für das ungesättigte Nitrenium-Ion **9** eine Struktur **10** mit einem Aziridin-Ring gefunden, die alternativ als besonders fester π -Komplex bezeichnet werden kann, der durch Rückbindung zwischen dem besetzten π -Orbital der apikalen Gruppe und dem leeren π^* -Orbital der C–N-Doppelbindung stabilisiert wird. Im Gegensatz zum gesättigten Nitrenium-Ion **5** führt eine der

Vertauschung von N und C-1 entsprechende Umlagerung in diesem System aber zu keiner neuen Spezies; Ausgangs-Ion und Endprodukt verhalten sich vielmehr wie Bild und Spiegelbild. In diesem System verteilt sich die positive Ladung im wesentlichen auf ein C-Atom des Aziridin-Ringes und das dem anderen Ring-C-Atom benachbarte C-Atom. Ein nucleophiler Angriff am Aziridinring ergibt das experimentell beobachtete Umlagerungsprodukt, ein Angriff des Lösungsmittels an dem anderen positivierten C-Atom mit anschließendem Angriff eines Cl^- -Ions am Aziridinring führt dagegen zu der als Nebenprodukt beobachteten Chlor-methoxy-Verbindung **22**.



Auch hier lassen sich also die beobachteten Reaktionsprodukte aufgrund der aus den MINDO/3-Rechnungen erhaltenen Struktur des Nitrenium-Ions zwanglos erklären. Allerdings ist nach den Rechnungen für das umgelagerte Nitrenium-Ion auch noch eine bicyclische Vierringstruktur zu erwarten, für die sich eine um 20 kJ/mol geringere Bildungswärme ergibt. Ob diese Struktur infolge der bei MINDO/3-Rechnungen für Cyclobutanringe zu erwartenden Fehler²⁾ zu günstig berechnet wird, oder ob sie für die nicht isolierten Nebenprodukte der Umlagerungsreaktion verantwortlich ist, kann hier nicht entschieden werden.

Experimenteller Teil

Die Rechnungen wurden mit dem für die IBM 3032 adaptierten MINDO/3-Programm von Dewar et al.¹⁸⁾ im Rechenzentrum der Universität durchgeführt. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit den Standardwerten des Optimierungsteiles.

Für die Beurteilung der Molekülstrukturen und zur Bestimmung einzelner Geometrieparameter kam ein eigenes interaktives Pseudo-3D-Graphik-Molekülgeometrie-Programm auf einer Perkin-Elmer 7/32 mit Textronix-Bildschirm und -Plotter zum Einsatz.

Die PE-Spektren wurden mit einem modifizierten PS 16 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit einem Ar/Xe-Gemisch. Die Genauigkeit der Messungen beträgt ± 0.015 eV bei Hochauflösung.

¹⁾ A. Heesing und W. Herdering, Chem. Ber. **116**, 1081 (1983), vorstehend.

²⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).

³⁾ M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, A. Komornicki und H. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. **99**, 377 (1977); M. J. S. Dewar und R. C. Haddon, ebenda **97**, 2278 (1975).

⁴⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).

⁵⁾ H. Lischka und H.-J. Köhler, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5297 (1978).

⁶⁾ H.-J. Köhler und H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3479 (1979).

⁷⁾ R. Fletcher und M. J. D. Powell, Comput. J. **6**, 163 (1963).

- ⁸⁾ Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die MINDO/3-Ergebnisse für **2** und **4** geringe Abweichungen von der Planarität der Doppelbindungen erkennen lassen, die mit den von Burkert⁹⁾ durch Kraftfeldrechnungen für das Norbornen **7** ermittelten Daten übereinstimmen.
- ⁹⁾ U. Burkert, *Angew. Chem.* **93**, 602 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 572 (1981).
- ¹⁰⁾ R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 706 (1970).
- ¹¹⁾ M. Klessinger und P. Rademacher, *Angew. Chem.* **91**, 885 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 826 (1979).
- ¹²⁾ T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- ¹³⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1302 (1975).
- ¹⁴⁾ G. P. Ford und J. D. Scribner, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4281 (1981).
- ¹⁵⁾ M. J. S. Dewar und G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 783 (1979).
- ¹⁶⁾ Nach Köhler und Lischka⁶⁾ wird durch die Korrelationsenergie die symmetrische nicht-klassische Struktur begünstigt, der unsymmetrische π -Komplex aber weniger begünstigt.
- ¹⁷⁾ A. Heesing, W. Herdering, G. Henkel und B. Krebs, *Chem. Ber.* **116**, 1107 (1983), nachstehend.
- ¹⁸⁾ M. J. S. Dewar, M. Metiu, P. J. Student, A. Brown, R. C. Bingham, D. H. Lo, C. A. Ramsden, H. Kollmar, P. Weiner und P. K. Bischof, *Quantum Chem. Prog. Exch.* **11**, 279 (1975).
- ¹⁹⁾ J. F. Chiang, R. Chiang, K. C. Lu, Eun-Mo Sung und M. D. Harmony, *J. Mol. Struct.* **41**, 67 (1977).

[207/82]