

Die Berechnung von Resonanzenergien; das MM2ERW-Kraftfeld[☆]

Wolfgang R. Roth^{*a}, Oliver Adamczak^a, Rolf Breuckmann^a, Hans-Werner Lennartz^a, Roland Boese^b

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^a,
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule^b,
Universitätsstr. 5-7, W-4300 Essen 1

Eingegangen am 8. Mai 1991

Key Words: Calculations, force-field / Resonance energy / Heats of hydrogenation / Homoaromaticity

Resonance Energy Calculation; the MM2ERW Force Field^{*}

The additivity of the thermochemical conjugation energy in acyclic systems allows one to extend force-field calculations to conjugated π systems without embarking on quantum-mechanical methods. The approach fails with cyclic delocalized

systems, where resonance effects become important. Here the method provides the reference value needed to calculate resonance energies.

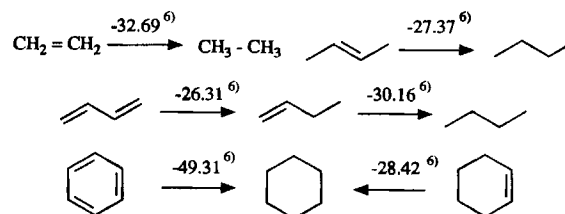
Der Formelsprache der Chemie mit dem Bindungsstrich als Symbol einer Zweizentrenbindung liegt die Hypothese der Additivität von Moleküleigenschaften zugrunde. Die Nützlichkeit dieses Konzepts hat dazu geführt, daß auch dort, wo ein Molekül durch lokalisierte Bindungen nicht mehr adäquat beschrieben wird, das Symbol des Bindungsstriches beibehalten und der resultierende Fehler durch Korrekturen berücksichtigt wird. Die beiden wichtigsten Korrekturen sind hier die Resonanzenergie (RE) und die Spannungsenergie. Das Studium dieser Effekte verlangt also den Vergleich von experimentellen Moleküleigenschaften mit denen eines Modells, das nur lokalisierte Zweizentrenbindungen kennt.

Grundsätzlich könnte man sich zum Aufbau des Modells, wie bei den Bindungsstrichen, mit drei Typen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen begnügen, der Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung. Das aber hätte zur Folge, daß bei allen substituierten Olefinen und Acetylenen Abweichungen von der so definierten „Norm“ auftreten würden. Wie die Hydrierwärmen von Ethylen und Buten z. B. zeigen, käme dem *trans*-2-Buten dann eine Resonanzenergie von $32.7 - 27.4 = 5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Schema 1) zu. Das einzig „normale“ Olefin wäre Ethylen. Das würde unser Augenmerk von den echt ungewöhnlichen Molekülen ablenken und hat dazu geführt, die Zahl der Bindungstypen, die zum Aufbau der Referenzverbindung herangezogen werden, um die sp^2-sp^3 -Einfachbindung zu vergrößern. Jetzt lassen sich isolierte Doppelbindungen ohne eine Resonanzenergie-Korrektur beschreiben. Erst mit dem Übergang zu konjugierten Polyenen treten Abweichungen von der „Norm“ auf. Wie Kistiakowsky¹⁾ durch Hydrierwärme-Messungen gezeigt hat, ergibt sich jetzt bei 1,3-Butadien eine thermochemische Konjugationsenergie von $30.2 - 26.3 = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und beim Benzol von $3 \cdot 28.4 - 49.3 = 36.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Schema 1).

Dewar²⁾ hat wiederholt darauf hingewiesen, daß diese Vorgehensweise inkonsistent ist. Wenn wir die sp^2-sp^3 -Ein-

fachbindung als gesonderten Bindungstyp akzeptieren, dann sollten wir gleiches auch für die sp^2-sp^2 - oder $sp-sp$ -Einfachbindung tun. Alle diese Bindungen unterscheiden sich in ihrer Energie, und mit einem so erweiterten Satz von Referenzbindungen würde sich die Zahl der „anormalen“ Moleküle weiter drastisch reduzieren. Es wäre dann möglich, die Resonanzenergie von 1,3-Butadien Null werden zu lassen, was zur Folge hätte, daß die Resonanzenergie-Korrektur bei Polyenen nur die Abweichungen gegenüber diesem Dien, dem Archetyp der Polyene, anzeigen würde. Wir hätten dann für die Polyene eine auf 1,3-Butadien normierte Resonanzenergie ermittelt. Mit diesem erweiterten Satz von Referenzbindungen hätten wir zwar die Parallele zu den Bindungsstrich-Symbolen verloren, hätten aber der Resonanzenergie eine anschauliche Bedeutung gegeben, die beschreibt, wie verschieden die Bindungsverhältnisse in dem jeweiligen Polyen, verglichen mit 1,3-Butadien, sind. Diese Definition der Resonanzenergie ist heute allgemein akzeptiert.

Schema 1



Eine Reihe von Methoden zur Berechnung der Referenzmoleküle sind in der Vergangenheit vorgeschlagen worden, vorrangig unter Verwendung von Inkrementsätzen³⁾, denen jedoch der Nachteil anhaftet, daß die Spannungsenergie der Moleküle ignoriert oder nur abschätzend erfaßt wird. Diese Schwierigkeit kann grundsätzlich umgangen werden, wenn das Referenzmolekül quantenmechanischen Rechnungen

entnommen wird⁴⁾. Für den praktischen Gebrauch scheidet diese Methode jedoch aus, da nur bei sehr kleinen Molekülen hier eine chemisch relevante Aussage erhalten werden kann.

Will man auch kleinere Abweichungen von der „Norm“ erfassen ($3-4 \text{ kcal mol}^{-1}$), dann muß eine Methode gewählt werden, die die Bildungsenthalpie von Molekülen mit einer deutlich besseren Genauigkeit zu beschreiben erlaubt. Nur Kraftfeld-Methoden sind hierzu in der Lage, für die im Bereich der gesättigten Kohlenwasserstoffe Fehlerbreiten von $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ erreicht werden^{5a)}.

Alle bisher entwickelten Kraftfelder, die konjugierte π -Systeme zu berechnen gestatten, greifen jedoch auf quantenmechanische Methoden zurück und sind damit für die Berechnung eines Referenzmoleküls, das aus lokalisierten Zweizentrenbindungen aufgebaut ist, nicht geeignet.

Wir haben daher das MM2-Kraftfeld^{5b)} dahingehend modifiziert, daß entsprechend dem Vorschlag von Dewar²⁾ zwischen den einzelnen Typen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen unterschieden wird, und daß Polyene, ohne Rückgriff auf einen MO-Ansatz, additiv aus den entsprechenden Bindungstypen aufgebaut werden. Naturgemäß erhöht sich damit die Zahl der Parameter drastisch, ein Nachteil, der bei den heutigen rechentechnischen Möglichkeiten nicht mehr sehr ins Gewicht fällt, aber den Bonus deutlich verbesserter Genauigkeit (s. unten) mit sich bringt.












1. MM2ERW-Kraftfeld

1.1 Konjugierte π -Systeme

Für die Kraftfeld-Beschreibung konjugierter π -Systeme haben wir die $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Einfachbindung als eigenständigen Bindungs-Typ eingeführt. Die kritische Größe bei der Parametrisierung dieser Bindung ist das Torsionspotential. Nur für 1,3-Butadien liegen experimentelle Werte vor. Außer der Bildungsenthalpie für das *s-trans*-Isomer⁶⁾ wurden hier die Enthalpiedifferenz zwischen der *s-cis*- und der *s-trans*-Konformation^{7a)} sowie die sie verbindende Barriere^{7b)} bestimmt. Zur genaueren Beschreibung dieses Potentials sind wir von den in Tab. 1 aufgelisteten nichtplanaren Polyenen ausgegangen, für die in der Literatur Angaben zur Geometrie vorlagen und deren Bildungsenthalpien, soweit nicht bekannt, durch Hydrierwärme-Messungen ermittelt wurden. Für 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien (6) basierte die in der Literatur angegebene Geometrie nur auf UV-Daten^{8a)}, die naturgemäß mit einer großen Fehlerbreite behaftet sind. Hier konnten wir durch eine Tieftemperatur-Kristallstruktur-Analyse (s. Abb. 1) eine genaue Aussage über den Torsionswinkel zwischen den beiden Doppelbindungen erhalten. Diese Daten stimmen gut mit einer neueren Elektro-neubengungs-Analyse überein^{8b)}.

Mit den Daten der Tab. 1 einerseits und den mit Hilfe des MM2-Kraftfelds abgeleiteten sterischen Energien andererseits wurde dann ein Torsionspotential abgeleitet, das, wie Abb. 2 erkennen läßt, deutlich vom Substitutionsgrad abhängt. In Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen⁹⁾ führt die Substitution an den Positionen C-2 und C-3 zu einer Erhöhung der Barriere sowie der Enthal-

Tab. 1. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] und Diederwinkel [$^\circ$] der für die Parametrisierung benutzten nichtplanaren Polyene

Substrat	exp.		MM2ERW		MM3 ¹⁰⁾		
	$\varphi^a)$	ΔH_f	$\varphi^a)$	ΔH_f	$\varphi^a)$	ΔH_f	
	1	0. 103. ^{7c)} 180.	29.06 ^{7a)} 32.96 ^{7b)} 26.11 ⁶⁾	0. 99. 180.	28.35 32.31 26.13	-0. 90. 180.	26.83 32.33 24.95
	2	177. ¹¹⁾	10.78 ⁶⁾	179.	10.75	179.	11.23
	3	153. ¹²⁾	-0.54 ¹³⁾	151.	-0.28	135.	-1.94
	4	67. ¹²⁾	-0.92 ¹³⁾	71.	-0.19	80.	-1.09
	5	66. ¹²⁾	0.74 ¹³⁾	63.	0.78	121.	-1.38
	6	84. ^{b)} 82. ^{8b)}	-16.97 ¹³⁾	85.	-17.37	51.	-21.81
	7	18. ¹⁴⁾	25.38 ⁶⁾ 24.14 ^{17a)}	16.	25.50	2.	24.03
	8	0. ¹⁵⁾	22.56 ¹⁶⁾ 21.71 ^{17a)}	0.	22.01	0.	20.76
	9	0.	22.5 ^{c)}	0.	22.61	0.	19.98
	10	38. ¹⁸⁾	20.1 ^{c)} 19.2 ^{17a)}	47.	19.37	46.	19.24
	11	58. ¹⁹⁾	71.13 ⁶⁾	56.	71.28	61.	71.06

^{a)} Diederwinkel, der die konjugierten Doppelbindungen in ihrer Geometrie beschreibt mit $\varphi = 180^\circ \cong \text{trans}$. — ^{b)} Diese Arbeit. — ^{c)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmen der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

pie-Differenz zwischen der *s-cis*- und der *s-trans*-Konformation. Bei der Optimierung der Parameter wurde für den Übergangszustand der *cis* \rightleftharpoons *trans*-Isomerisierung von 1,3-Butadien der quantenmechanischen Rechnungen entnommene Torsionswinkel von 103° ^{7c)} zugrundegelegt, und für die Geometrie des zweiten lokalen Minimums wurde im Hinblick auf die neueren Ergebnisse von Michl^{7d)} von einer planaren *cis*-Anordnung ($\varphi = 0^\circ$) ausgegangen.

Die Verdrillung einer olefinischen Doppelbindung wird im zugrundeliegenden MM2-Kraftfeld durch das Torsionspotential der Doppelbindung beschrieben. Bei konjugierten Olefinen wird dieses Potential durch die Wechselwirkung der sich bei der Verdrillung mehr oder weniger stark ausbildenden Radikalzentren mit den benachbarten Doppelbindungen abgesenkt. Im Extremfall, bei einer Verdrillung um 90° , kann hierbei die volle Allyl-Resonanzenergie²⁰⁾ frei werden. Das Torsionspotential der Doppelbindung wird damit zu einer Funktion der Diederwinkel zu den benachbarten Doppelbindungen. Für diese Abhängigkeit haben wir eine \cos -Beziehung angesetzt, die das intrinsische Torsionspotential der isolierten Doppelbindung von $65.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ²¹⁾ in Abhängigkeit vom Diederwinkel um bis zu $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ²⁰⁾ pro Vinyl-Gruppe absenkt.

In Tab. 1, 2, 3 und 5 haben wir für eine größere Zahl konjugierter Polyene sowie gespannter Kohlenwasserstoffe, für die experimentelle Bildungsenthalpie bekannt waren

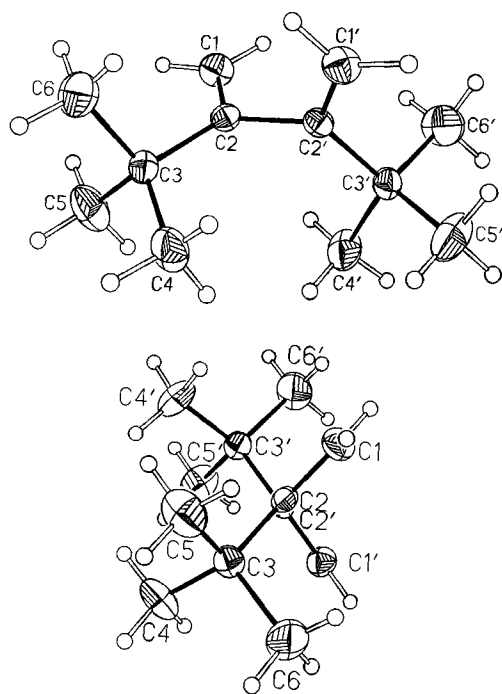


Abb. 1. Kristallstruktur von 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien (6); Bindungslängen [Å]: C(1)–C(2) 1.326(2), C(2)–C(3) 1.541(2), C(2)–C(2A) 1.506(2), C(3)–C(4) 1.523(2), C(3)–C(5) 1.535(2), C(3)–C(6) 1.528(2); Bindungswinkel [°]: C(1)–C(2)–C(3) 121.4(1), C(1)–C(2)–C(2A) 119.1, C(3)–C(2)–C(2A) 119.3(1), C(2)–C(3)–C(4) 112.8(1), C(2)–C(3)–C(5) 110.6(1), C(4)–C(3)–C(5) 107.3(1), C(2)–C(3)–C(6) 108.3(1), C(4)–C(3)–C(6) 109.2(1), C(5)–C(3)–C(6) 108.6(1)

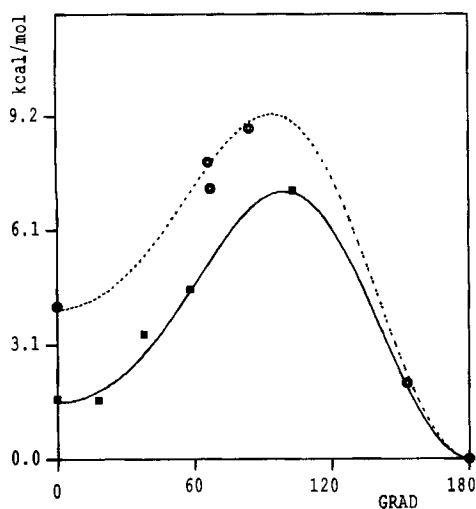


Abb. 2. Torsionspotential der 1,3-Diene der Tab. 1, C-2 und C-3 substituiert (····), unsubstituiert (—)

oder bestimmt wurden, einen Vergleich der mit dem modifizierten Kraftfeld (MM2ERW) berechneten Bildungsenthalpien mit den Werten des MM3-Kraftfelds¹⁰⁾ vorgenommen. Die Standard-Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Bildungsenthalpien betrug bei dem hier vorgestellten Kraftfeld ± 0.55 und beim MM3-Kraftfeld ± 4.15 kcal mol⁻¹. Der Preis für die Überlegenheit der hier benutzten Methode ist der eingeschränkte Anwendungsbe-

Tab. 2. Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] konjugierter Polyene

Substrat		ΔH_f		
		exp.	MM2ERW	MM3
	12	18.06 ⁶⁾	18.00	17.79
	13	18.12 ⁶⁾	18.18	17.27
	14	19.13 ⁶⁾	19.31	18.35
	15	15.2 ^{a)}	14.33	13.94
	16	27.6 ^{a)}	27.62	24.26
	17	20.2 ^{a)}	19.94	16.66
	18	11.8 ^{a)}	11.84	8.23
	19	33.2 ^{a)} 31.94 ⁶⁾	33.21	32.90
	20	-5.9 ^{a)}	-6.64	-14.10
	21	35.0 ^{a)}	35.11	34.08
	22	45.23 ²²⁾ 46.81 ^{17b)}	45.54	45.83 ^{b)}
	23	37.34 ²³⁾	38.31	37.46 ^{b)}
	24	65.97 ²³⁾	65.10	63.11 ^{b)}
	25	90.37 ²³⁾	90.77	88.98 ^{b)}
	26	46.67 ^{17a)}	47.52	47.66
	27	39.48 ^{17a)}	39.44	36.67
	28	40.58 ^{17a)}	40.41	38.23
	29	22.9 ^{a)}	23.28	22.34
	30	38.0 ^{a)}	37.76	35.15
	31	30.9 ^{a)}	30.79	27.15
	32	22.1 ^{a)}	22.08	20.08
	33	21.8 ^{a)}	22.17	19.62
	34	80.4 ²⁴⁾	79.14	83.43
	35	60.8 ²⁵⁾	59.98	52.42
	36	61.9 ²⁶⁾	60.98	54.86
	37	131.8 ²⁴⁾	133.74	133.77

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen. — ^{b)} MMP2-Wert, da Berechnung mit derzeitiger MM3-Version nicht möglich.

reich auf nichtaromatische Moleküle. Alle das Programm betreffenden technischen Angaben befinden sich im Anhang.

1.2 Vinylcyclopropane

Ebenso wie zwischen olefinischen Doppelbindungen wird auch zwischen der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung und dem Cyclopropan-Ring eine stabilisierende Wechselwirkung postuliert, deren Größe erstmals von Staley²⁷⁾ aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $38 \rightleftharpoons 39$ zu $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeleitet wurde.



Im Sinne des Dewar-Arguments²⁾ sollte auch diese Abweichung von der „Norm“ nicht als Resonanzenergie bezeichnet werden, da auch hier die unterschiedliche Hybri-

disierung der beteiligten Kohlenstoff-Atome für den Effekt verantwortlich ist. Entsprechend sollte diese Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindung als eigenständiger Bindungstyp beschrieben werden.

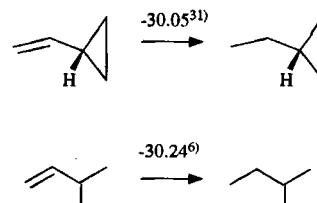
Wie bei den Polyenen ist die kritische Größe bei der Beschreibung dieser Bindung das Torsionspotential. Neben dem *trans*-Konformer wurde hier die *gauche*-Konformation als das zweite, lokale Minimum identifiziert^{28a)}. Für die Parametrisierung haben wir den von Lüttke^{28b)} angegebenen Potentialverlauf übernommen, der auch durch spätere Messungen bestätigt werden konnte^{28c)}. In Tab. 3 sind die für die Parametrisierung der neuen Bindung verwendeten Moleküle zusammengestellt.

Vergleicht man im Sinne von Kistiakowsky¹⁾ die Hydrierwärme von Vinylcyclopropan mit der von Isopenten, dann wird deutlich, daß die Größe der thermochemischen Konjugationsenergie zwischen Doppelbindung und Dreiring offenkundig stark überschätzt wurde.

Tab. 3. Bildungsenthalpie [kcal mol^{-1}] der für die Parametrisierung benutzten Vinylcyclopropane

Substrat		ΔH_f		
		exp.	MM2ERW	MM3
	40	12.73 ⁶⁾	12.74	12.89
	41	30.93 ⁶⁾	30.25	30.58
	42	44.25 ⁶⁾	44.45	43.83
	43	30.4 ³¹⁾	30.41	34.35
	44	24.6 ³¹⁾	23.81	29.19
	45	48.2 ^{a)}	48.74	61.85
	46	9.09 ⁶⁾	9.23	8.25
	47	37.8 ^{a)}	37.78	41.19
	48	0.34 ⁶⁾	-0.03	2.15
	49	28.9 ²³⁾	28.84	-
	50	28.8 ²³⁾	28.95	29.35
	51	-3.85 ⁶⁾	-4.24	-2.29
	52	-7.39 ⁶⁾	-7.76	-4.72
	53	56.8 ^{a)}	56.92	68.24 ^{b)}
	54	20.7 ³²⁾	20.61	22.96
	55	35.97 ⁶⁾	35.52	42.96

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus der Hydrierwärme der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindung. – ^{b)} MMP2-Wert, da Berechnung mit derzeitiger MM3-Version nicht möglich.



Zum gleichen Ergebnis kommt man auch aufgrund der praktisch gleichen Hydrierwärmen der Isomeren **49** und **50** (s. Tab. 3). Die von Staley beobachtete Energiedifferenz zwischen **38** und **39** dürfte daher vermutlich vorrangig durch Solvatationseffekte bedingt sein.

Eine besonders große konjugative Wechselwirkung zwischen Cyclopropan-Ring und olefinischer Doppelbindung war von Clark und Fiato²⁹⁾ aufgrund der ungewöhnlichen chemischen Verschiebung für Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**53**) postuliert worden. Die Hydrierwärme dieser Verbindung ist jedoch identisch mit der von 5,5-Dimethylcyclopentadien (**54**) (s. Tab. 3), womit auch in dieser Verbindung keine außerhalb der Fehlerbreite liegende thermochemische Stabilisierung vorliegt. In Übereinstimmung hiermit stehen auch die für **53** ermittelten normalen Bindungslängen³⁰⁾.

1.3 Kumulierte π -Systeme

Die Beschreibung kumulierter Doppelbindungen ist im MM2-Kraftfeld auf das Allen und seine Derivate beschränkt^{5c)} und in der derzeitigen Version des MM3-Kraftfelds (noch) nicht möglich. Das MM2ERW-Kraftfeld erlaubt auch höhere Kumulene zu berechnen, wobei ihre Geometrie mit Hilfe der p-Orbitale der Allen-Kohlenstoff-Atome, die als Substitution definiert sind, beschrieben wird.

Für die Parametrisierung der kumulierten Doppelbindung stehen nur wenige Moleküle zur Verfügung. In Tab. 4 sind die Vertreter zusammengestellt, für die Bildungsenthalpien bekannt sind und die zur Parametrisierung verwendet wurden. Für **58**, **60** und **61** sind weiterhin Rotationsenthalpien bekannt³³⁾, die als Grundlage für die Ableitung

der Torsionsparameter dienen. Im übrigen wurden die von Allinger^{5c)} vorgeschlagenen Parameter verwendet³⁴⁾.

Tab. 4. Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] kumulierter π -Systeme

Substrat	ΔH_f°		
	exp	MM2ERW	MM3 ^{a)}
	56	45.70	-
	57	38.81	-
	58	31.88	-
	59	33.74	-
	60	63.32	-
	61	63.33	-
	62	87.00	-
	63	80.96	-
	64	85.77	-

^{a)} Berechnung mit derzeitiger MM3-Version nicht möglich. —
^{b)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

1.4 Gespannte Doppelbindungen

Hoch gespannte Olefine werden durch das MM2-Kraftfeld nur unbefriedigend beschrieben. So wird z. B. die Bildungsenthalpie von 1,2-Dimethylcyclobutan (**99**) um 6.0 kcal mol⁻¹ zu niedrig, die von Bicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien (**101**) um 15.6 kcal mol⁻¹ zu hoch angegeben (s. Tab. 5). Eine deutliche Verbesserung läßt sich erreichen, wenn man das symmetrische Potential für die Winkeldeformation durch ein asymmetrisches ersetzt. Dieser Weg wurde auch in der MM3-Version beschritten. Die Verbesserung bleibt jedoch unbefriedigend, solange man eine einheitliche Funktion für alle Typen von Winkeldeformationen verwendet. Im MM2ERW-Kraftfeld haben wir hier eine Differenzierung vorgenommen, die extrem gespannte Olefine besser zu beschreiben erlaubt (s. Tab. 5)³⁴⁾.

Besonderes Interesse kommt hier den Molekülen mit nichtplanaren (pyramidalisierten) Doppelbindungen zu. Dieser Bindungstyp hat in den letzten Jahren zunehmendes theoretisches³⁵⁾ sowie experimentelles³⁶⁾ Interesse gefunden. Bei der Mehrzahl der bisher bekannten Vertreter wird die

Pyramidalisierung durch die Molekülsymmetrie erzwungen. Ein erstes Beispiel für ein symmetrisches Molekül mit nichtplanarer Doppelbindung stammt von Ermer³⁷⁾, der für ein Derivat von *anti*-Sesquinornbornen (**65**) durch Kristallstruktur-Analyse eine Abknickung aus der Ebene der Doppelbindung von $\varphi = 13.2^\circ$ beobachtet hat. Über eine vergleichbare Abknickung wird auch beim *syn*-Isomer **66** berichtet³⁷⁾, wobei die Abknickung hier trotz der Abstoßung der *endo*-ständigen Wasserstoff-Atome zum *endo,endo*-Isomer führt.



Als Ursache der Nichtplanarität wird von Ermer³⁷⁾ der Abbau der Deformation des Winkels Θ auf Kosten einer verringerten Überlappung durch Pyramidalisierung diskutiert. Dieser Mechanismus sollte mit größer werdendem Θ zu einer noch stärkeren Pyramidalisierung führen und hat zu der Prognose nichtplanarer Strukturen für **93** und **96** geführt³⁷⁾. Für **93** haben wir diese Voraussage durch eine Tieftemperatur-Kristallstruktur-Analyse überprüft. Wie Abb. 3 zeigt, besitzt das Molekül zumindest im Kristall eine planare Geometrie. Diese Struktur steht im Einklang mit Aussagen unseres MM2ERW-Kraftfelds, das für **93** sowie sein Derivat **94** eine planare Doppelbindung für die Geometrie des Minimums ausweist (s. Tab. 6). Die für diese Geometrie berechnete Bildungsenthalpie stimmt, wie Tab. 5 erkennen läßt, sehr gut mit den experimentellen Werten überein, die wir durch Hydrierwärme-Messungen ermittelt haben.

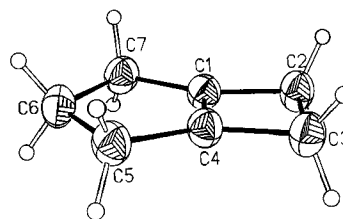






































Abb. 3. Kristallstruktur von Bicyclo[3.2.0]hept-1(5)-en (**93**); Bindungslängen [Å]: C(1)–C(2) 1.516(1), C(2)–C(3) 1.577(1), C(1)–C(4) 1.320(1), C(3)–C(4) 1.523(1), C(4)–C(5) 1.492(1), C(5)–C(6) 1.568(1), C(1)–C(7) 1.496(1), C(6)–C(7) 1.560(2); Bindungswinkel [°]: C(2)–C(1)–C(4) 94.9(1), C(2)–C(1)–C(7) 150.7(1), C(4)–C(1)–C(7) 114.4(1), C(1)–C(2)–C(3) 85.4(1), C(2)–C(3)–C(4) 84.9(1), C(1)–C(4)–C(3) 94.8(1), C(1)–C(4)–C(5) 114.5(1), C(3)–C(4)–C(5) 150.7(1), C(4)–C(5)–C(6) 100.7(1), C(5)–C(6)–C(7) 109.6(1), C(1)–C(7)–C(6) 100.8(1)

Die planare Geometrie von **93** widerspricht der von Ermer³⁷⁾ vorgeschlagenen Erklärung für nichtplanare Doppelbindungen, indem hier der gegenüber **65** vergrößerte Winkel Θ nicht zu einer Vergrößerung, sondern zum Verschwinden der Abknickung führt. Auf diesem Hintergrund ist es nicht überraschend, daß die von Ermer beobachtete Abknickung von **65** verschwindet, wenn man zu anderen Derivaten^{38a)} bzw. zum Grundkörper^{38b)} übergeht. Nach

Tab. 5. Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] gespannter Olefine

Substrat		ΔH_f°			Substrat		ΔH_f°		
		exp	MM2ERW	MM3			exp	MM2ERW	MM3
	67	6.78 ⁶⁾	6.67	5.88		85	58.4 ⁴⁷⁾ 57.4 ⁴⁸⁾	57.97	57.29
	68	-6.39 ⁶⁾	-6.44	-4.99		86	37.45 ⁶⁾	37.41	37.72
	69	29.8 ³²⁾	29.74	30.27		87	28.81 ³²⁾	28.84	29.32 ^{b)}
	70	148.7 ⁶⁾	148.61	148.22		88	33.38 ³²⁾	32.72	33.28 ^{b)}
	71	51.9 ⁶⁾	51.89	52.61		89	63.2 ^{a)}	63.32	63.46 ^{b)}
	72	37.7 ³²⁾ 36.7 ^{17b)}	36.39	36.06 ^{b)}		90	62.41 ³²⁾	62.14	59.48 ^{b)}
	73	56.2 ⁴³⁾	56.48	56.02		91	91.76 ⁴³⁾	91.79	89.35 ^{b)}
	74	18.7 ⁴⁴⁾	18.21	20.26		92	23.0 ^{a)}	20.98	23.68 ^{b)}
	75	36.9 ⁴⁵⁾	35.70	31.30		93	41.4 ^{a)}	41.75	48.17 ^{b)}
	76	43.0 ⁴⁶⁾ 43.0 ^{a)}	43.16	34.16		94	37.0 ^{a)}	36.90	43.40 ^{b)}
	77	80.4 ⁴⁷⁾ 79.5 ⁴⁸⁾	80.41	70.10		95	57.4 ^{a)}	57.31	60.65 ^{b)}
	78	36.3 ^{a)}	36.61	-		96	72.6 ^{a)}	71.59	69.93 ^{b)}
	79	68.9 ^{a)}	67.67	67.18 ^{b)}		97	27.4 ^{17b)} 25.4 ⁴⁹⁾	26.96	29.03 ^{b)}
	80	88.8 ^{a)}	89.17	92.35 ^{b)}		98	40.0 ^{a)}	40.06	42.78 ^{b)}
	81	55.4 ^{a)}	55.69	52.30		99	48.8 ²⁴⁾	48.49	42.79 ^{b)}
	82	28.4 ^{a)}	27.77	28.12 ^{b)}		100	53.1 ²⁶⁾	52.17	58.84 ^{b)}
	83	50.4 ⁴⁷⁾	51.12	50.48 ^{b)}		101	56.5 ^{a)}	56.44	72.11 ^{b)}
	84	20.4 ⁴⁷⁾ 21.4 ⁴⁸⁾	20.71	21.19		102	75.4 ²⁶⁾	75.49	72.10 ^{b)}

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen. — ^{b)} MMP2-Wert, da Berechnung mit der derzeitigen MM3-Version nicht möglich.

dem MM2ERW-Kraftfeld sollte bei **65** der mit der Abwinklung verbundene Energiegewinn < 1 kcal mol⁻¹ sein (s. Tab. 6), und es ist daher nicht überraschend, daß Kristallpackungs-Effekte die Gleichgewichtslage leicht zur einen oder anderen Seite verschieben können. Mit anderen Kraftfeldern werden hier größere Differenzen erhalten (1.8³⁹⁾ bzw. 8.1 kcal mol⁻¹⁴⁰⁾.

Eine deutlich größere energetische Begünstigung für eine nichtplanare Doppelbindung ergibt sich jedoch nach dem MM2ERW-Kraftfeld bei Bicyclo[4.2.0.0^{2,5}]non-2(5)-en (**95**), wo *endo*- und *exo*-Konformation sich um 2.3 kcal mol⁻¹ unterscheiden sollen, getrennt durch eine Barriere von 6.2 kcal mol⁻¹ für das Molekül mit planarer Doppelbindung (s. Tab. 6).

Wenngleich hier noch keine experimentellen Strukturdaten vorliegen, stimmt die durch Hydrierwärme-Messung ermittelte Bildungsenthalpie gut mit dem Kraftfeld-Wert für

die energetisch begünstigte *exo*-Struktur überein (s. Tab. 5 und 6).

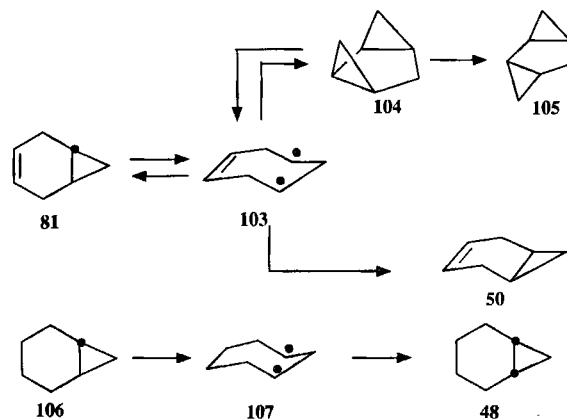
Nach dem Ermer-Mechanismus der Pyramidalisierung sollte man bei Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en (**96**) wegen der extremen Aufweitung von Θ zu einer besonders großen Abknickung der Doppelbindung kommen. Dieser Voraussage stehen einmal Tieftemperatur-IR- und -Raman-Spektren entgegen, die auf eine *D*_{2h}-Symmetrie⁴¹⁾ für dieses Molekül deuten. Zum anderen wird eine planare Geometrie auch durch ab-initio-Rechnungen prognostiziert⁴²⁾. Obwohl diese Rechnungen auf hohem Niveau durchgeführt wurden, liegt die berechnete Bildungsenthalpie ($\Delta H_f = 93.5$ kcal mol⁻¹) jedoch um mehr als 20 kcal mol⁻¹ über dem von uns durch Hydrierwärme-Messungen bei -15°C ermittelten experimentellen Wert (s. Tab. 5 bzw. 22). Auf der anderen Seite kommt die experimentelle Bildungsenthalpie dem mit unserem Kraftfeld für eine nichtplanare Geometrie ermittelten

Wert nahe. Diese Übereinstimmung sollte jedoch nicht zu hoch bewertet werden, da das MM2-Kraftfeld pyramidalisierte Bindungen vom Ansatz her nicht adäquat beschreiben kann. Mit dem MM2ERW-Kraftfeld resultiert für ein planares Molekül eine Bildungsenthalpie, die nahe dem quantenmechanischem Wert liegt (s. Tab. 6). Eine endgültige Antwort wird hier, wie im Fall von **95**, nur durch eine Tieftemperatur-Kristallstruktur-Analyse zu gewinnen sein, um die wir uns derzeit bemühen.

Gespannte Moleküle sind vor allem im Hinblick auf ihre ungewöhnliche Reaktivität von Interesse. In diesem Zusammenhang kommt der Berechnung der Spannungsenergie eine besondere Bedeutung zu. Ein repräsentatives Beispiel ist das von Gassman⁵⁰⁾ erstmals dargestellte *trans*-Norcaren **81**. Die Bildungsenthalpie dieses hochgespannten Moleküls haben wir durch Hydrierwärme-Messungen (s. Tab. 22) zu 55.5 kcal mol⁻¹ ermittelt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Erwartungswert des MM2ERW-Kraftfelds (55.69 kcal mol⁻¹) überein, unterscheidet sich jedoch um mehr als 3 kcal mol⁻¹ von dem MM3-Wert. Auch frühere ab-initio-Rechnungen haben die Spannungsenergie des Moleküls grob falsch abgeschätzt. (68 statt 54 kcal mol⁻¹⁵¹⁾). Neuere Rechnungen auf wesentlich höherem Niveau kommen jedoch zu einem Energieunterschied zwischen dem *cis*-Norcaren **50** und dem *trans*-Norcaren **81** von 27.1 kcal mol⁻¹⁵²⁾, der ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert (26.7 kcal mol⁻¹) übereinstimmt.

Bereits Gassman⁵⁰⁾ hatte die thermische Umlagerung von **81** in das *cis*-Isomer **50** beschrieben. In der Gasphase wird daneben die Bildung des Bishomocyclopentadiens **104** beobachtet. Beide Produkte lassen sich über das gemeinsame intermediäre Diradikal **103** interpretieren. Die Aktivierungsenthalpie für die Bildung dieses Diradikals sollte unmittelbar mit der Ringspannung von **81** verknüpft sein und hat uns veranlaßt, die Aktivierungsparameter dieser Umlagerung in der Gasphase zu bestimmen. Die zwischen 135 und 185 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ord-

nung (s. Tab. 7) führen zu den in Tab. 8 zusammengestellten Aktivierungsparametern, die andeuten, daß die von Gassman in Lösung ermittelte sehr viel niedrigere Aktivierungsenergie⁵⁰⁾ vermutlich durch einen katalysierten Prozeß bedingt ist. Akzeptiert man, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des Diradikals **103** ist, dann sollte dessen Bildungsenthalpie < 90.8 kcal mol⁻¹ sein (s. Abb. 4), was im Einklang steht mit seinem MM2ERW-Wert von 89.78 kcal mol⁻¹.



Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Umlagerung von **81**, **104**⁴⁵⁾ und **106**

T [°C]	135.12	144.96	154.62	164.53	174.59	184.45		
k _{81,50} · 10 ⁵ [s ⁻¹]	4.816	13.64	36.73	96.91	255.2	566.6		
k _{81,104} · 10 ⁶ [s ⁻¹]	0.954	1.959	5.515	13.50	36.37	81.95		
T [°C]	298.5	307.5	319.1	329.6	339.2	348.7	359.4	369.4
k _{104,50} · 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.619	3.256	7.605	15.85	30.65	57.50	114.9	210.9
k _{104,105} · 10 ⁵ [s ⁻¹]	0.345	0.713	1.680	3.602	7.055	13.20	27.37	50.30
T [°C]	115.57	125.61	135.18	144.83	155.15	165.03		
k _{106,48} · 10 ⁵ [s ⁻¹]	4.523	13.23	37.12	96.29	249.8	623.4		

Tab. 6. Moleküle mit nichtplanarer Doppelbindung

Substrat	ΔH_f [kcal mol ⁻¹]		φ [°]		Θ [°]	
	exp.	ber ^{a)}	exp.	ber ^{b)}	exp.	ber ^{a)}
65 endo, exo	-	33.41	13.2 ³⁷⁾	23.0	142.3 ³⁷⁾	139.8
			1.3 ^{38a)}		143.8 ^{38a)}	
			0.2 ^{38b)}		143.8 ^{38b)}	
planar	-	34.38	-	0.0	-	141.9
66 endo, endo planar exo, exo	-	31.89	15.9 ³⁷⁾	30.9	138.2 ³⁷⁾	138.1
	-	34.47	-	0.0	-	141.8
	-	35.60	-	26.5	-	141.0
93 planar	41.4 ^{b)}	41.75	0.0 ^{b)}	0.0	150.7 ^{b)}	148.7
94 planar	37.0 ^{b)}	36.90	-	4.5	-	148.8
95 endo planar exo	57.4 ^{b)}	58.45	-	44.0	-	143.7
	-	62.36	-	0.0	-	153.2
	-	56.20	-	56.4	-	137.0
96 nichtplanar planar	72.5 ^{b)}	71.59	-	71.4	-	133.4
	-	91.73	-	0.0	-	161.3

^{a)} MM2ERW-Wert. – ^{b)} Diese Arbeit.

Tab. 8. Aktivierungsparameter für die Umlagerung von **81**, **104**⁴⁵⁾ und **106**

Reaktion	Ea [kcal mol ⁻¹]	A [s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
81 → 50	36.1±0.7	(1.1±0.9)·10 ¹⁵	35.3	7.5
81 → 104	35.9±1.4	(1.2±2.1)·10 ¹⁵	35.1	-1.4
104 → 50	50.1±0.2	(2.4±0.4)·10 ¹⁴	48.9	3.8
104 → 105	51.3±0.3	(1.4±0.4)·10 ¹⁴	50.1	2.8
106 → 48	33.7±0.1	(4.1±0.6)·10 ¹⁴	32.9	5.7

Eine Absicherung der Hypothese des intermediären Diradikals **103** haben wir durch Thermolyse von **104** gesucht, das sich in der Gasphase in ein Gemisch aus **50**, **105** und 3-Methyl-1,4-hexadien umlagert⁴⁵⁾. Wie die kinetische Analyse

der Reaktion zeigt (s. Tab. 7 und 8), erfolgt die Bildung von **50** mit einer Aktivierungsenthalpie von $48.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, womit der Bildungsenthalpie von **104** ein oberer Grenzwert von $\Delta H_f = 41.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugewiesen wird (s. Abb. 4). Diesem Wert steht ein Rechenwert (MM2ERW) von $40.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber.

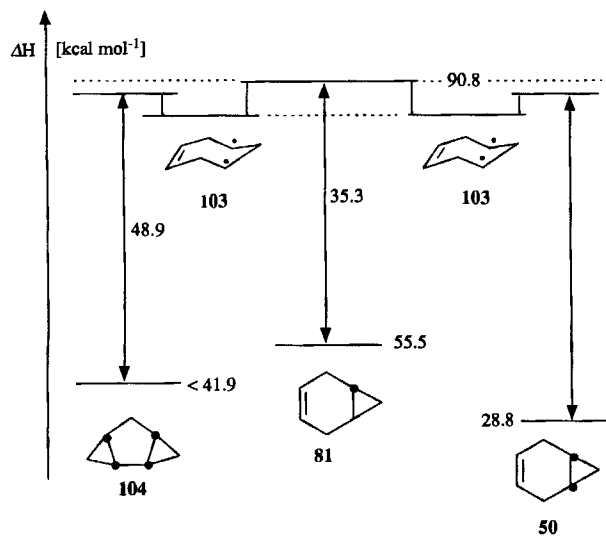


Abb. 4. Reaktionsprofil für die Thermolyse von **81** und **104**

Auch für die gesättigte Verbindung **106** stimmt die Aktivierungsenthalpie für die Umlagerung zur *cis*-Verbindung **48** von $32.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 8) gut mit der aus Kraftfeld-Rechnungen abgeleiteten Enthalpiedifferenz zwischen **107** und **106** von $62.52 - 30.00 = 32.52 \text{ kcal mol}^{-1}$ überein.

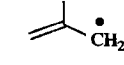
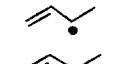
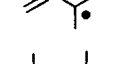
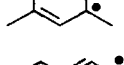
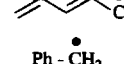

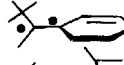

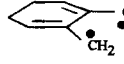

1.5 Freie Radikale

In den letzten Jahren wurden für eine Reihe von Radikalen sehr genaue Bildungsenthalpien ermittelt, die es jetzt erlauben, auch Kohlenstoff-Radikale der Kraftfeld-Rechnung zugänglich zu machen. Die für die Parametrisierung benutzten Daten sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Die Bestimmung thermochemischer Daten freier Radikale ist im Hinblick auf den experimentellen Aufwand nur für repräsentative Beispiele gerechtfertigt. Eine wertvolle Ergänzung eröffnen die mit kinetischen Methoden mit hoher Genauigkeit zugänglichen Übergangszustands-Enthalpien für die *cis* ⇌ *trans*-Isomerisierung von Olefinen. Da diese Übergangszustände mit einem orthogonalen 1,2-Diradikal identifiziert werden können, bieten sie grundsätzlich einen Zugang zur Bildungsenthalpie von Radikalen²¹⁾. In Tab. 9 sind beispielhaft einigen experimentellen Übergangszustandsenthalpien die entsprechenden Kraftfeld-Werte, berechnet für orthogonale 1,2-Diradikale, gegenübergestellt.

Wie die Beispiele **121** und **122** zeigen, sind grundsätzlich auch andere Diradikale der Kraftfeld-Berechnung zugänglich. Nur für wenige Vertreter liegen derzeit allerdings experimentelle Bildungsenthalpien vor, so daß zur Zeit noch keine Aussage über den Geltungsbereich möglich ist. Der Rechenwert bezieht sich hier auf den energetisch günstigeren Triplett-Zustand.

Tab. 9. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] freier Radikale

Substrat	ΔH_f		
	exp.	MM2ERW	MM3
$\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ 108	28.3 ⁵³⁾	28.84	20.20
$\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$ 109	21.3 ⁵³⁾	21.14	9.75
$(\text{CH}_3)_3 - \text{C} \cdot$ 110	11.6 ⁵³⁾	11.62	-2.78
$\text{CH}_2 = \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2$ 111	39.9 ^{20a)}	40.30	- a)
 112	30.5 ^{20a)}	31.21	- a)
 113	31.6 ⁵⁴⁾	31.02	- a)
 114	22.8 ⁵⁴⁾	22.88	- a)
 115	8.8 ⁵⁴⁾	9.99	- a)
 116	49.8 ⁵⁵⁾ 48.8 ⁵⁴⁾	49.01	- a)
$\text{Ph} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ 117	50.3 ⁵⁶⁾	50.31	- a)
 118	21.6 ²¹⁾	21.41	- a)
 119	36.1 ^{20b)}	35.05	- a)
 120	67.8 ^{20b)}	67.95	- a)
 121	81.3 ⁵⁷⁾	80.32	- a)
 122	80.1 ⁵⁸⁾	81.02	- a)

a) Berechnung mit der derzeitigen MM3-Version nicht möglich.


















1.6 Phenyl-Gruppe

Wie eingangs geschildert, können Aromaten vom Ansatz her nicht durch Kraftfeld-Rechnungen beschrieben werden. Die Resonanzenergie ist ja gerade die Differenz zwischen der berechneten und experimentellen Bildungsenthalpie (s. Kap. 2). Diese Begrenzung sollte sich jedoch umgehen lassen, wenn die Resonanzenergie bekannt ist. Ihr Wert kann dann als Gruppeninkrement vom Kraftfeld übernommen werden. Für die Phenyl-Gruppe besteht hierzu ein besonderes Interesse, und ihre Implementierung wurde für den Bereich gesättigter Kohlenwasserstoffe auch bereits von Beckhaus⁵⁹⁾ im Rahmen des MM2-Programms realisiert.

Neben der Begrenzung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe ist der Beckhaus-Ansatz insofern nicht voll befriedigend, als der Phenyl-Ring als Cyclohexatrien mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen beschrieben wird, was bei Mehrfachsubstitution zu Symmetrieproblemen führt. Wir haben diese Unstimmigkeit durch Einführen eines speziellen Benzol-Typ-Kohlenstoff-Atoms gelöst. Die Bildungsenthalpie der Benzol-Derivate läßt sich dann, wie Tab. 10 zeigt, sehr befriedigend berechnen. Bei einem Vergleich aller von Pedley, Naylor und Kirby⁶⁰⁾ zusammengestellten experi-

mentellen Bildungsenthalpien von Benzol-Derivaten mit den MM2ERW-Werten ergibt sich eine Standard-Abweichung von $\pm 0.83 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tab. 10. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] von Benzol-Derivaten

Substrat		ΔH_f°		
		exp	MM2ERW	MM3
	123	19.81 ⁶⁾	19.85	20.78
	124	11.99 ⁶⁾	11.94	12.16
	125	7.15 ⁶⁾	7.58	7.21
	126	0.96 ⁶⁾	1.00	1.20
	127	-5.40 ⁶⁾	-4.90	-4.29
	128	4.31 ⁶⁾	4.03	4.02
	129	4.56 ⁶⁾	4.65	4.57
	130	4.14 ⁶⁾	4.03	4.03
	131	-2.26 ⁶⁾	-1.96	-2.47
	132	-3.30 ⁶⁾	-3.26	-3.59
	133	-3.80 ⁶⁾	-3.85	-4.08
	134	-4.00 ⁶⁾	-4.49	-3.82
	135	43.53 ⁶⁾	43.15	43.37
	136	14.42 ⁶⁾	14.84	14.28
$(\text{Ph})_3\text{CH}$	137	64.88 ⁶⁾	64.20	61.27
	138	35.30 ⁶⁾	34.70	34.43
	139	39.08 ⁶⁾	40.08	38.01
	140	60.31 ⁶⁾	60.26	58.27

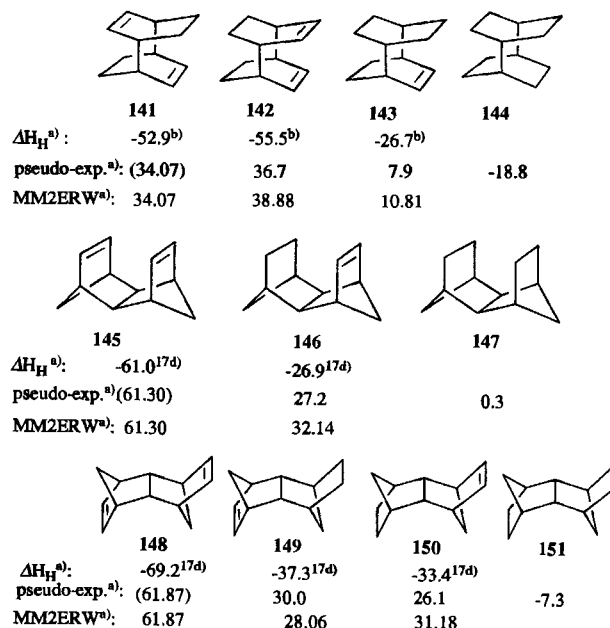
1.7 Grenzen des MM2ERW-Kraftfelds

Für die kritische Nutzung eines Kraftfelds ist die Kenntnis seiner Grenzen unerlässlich. Für das hier vorgestellte MM2ERW-Kraftfeld sind diese im wesentlichen identisch mit dem des ursprünglichen MM2-Kraftfelds. In Tab. 11 sind aus dem Bereich der Kohlenwasserstoffe repräsentative Moleküle zusammengestellt, die diese Grenze verdeutlichen.

Hier finden sich einmal Moleküle mit extrem kurzen van-der-Waals-Abständen, die andeuten, daß in diesem Bereich das verwendete Potential zu hart ist. Von den vier in Tab. 11 aufgelisteten Vertretern (**144**, **147**, **151**, **152**) liegt nur für das Hexamethylhexan **152** eine echte, experimentelle Bildungsenthalpie vor. Für **144**, **147** und **151**, die gemäß Kraftfeld-Rechnung noch kürzere van-der-Waals-Abstände ($< 2 \text{ \AA}$) aufweisen, wurden die Bildungsenthalpien aus den

Hydrierwärmern der entsprechenden Diene abgeleitet, wobei unterstellt wurde, daß diese vom Kraftfeld korrekt berechnet werden. Wie aus Schema 2 ersichtlich ist, ergibt sich dann mit fortschreitender Hydrierung eine zunehmende Diskrepanz zwischen Rechenwert und pseudo-experimenteller Bildungsenthalpie, die mit den zunehmend kleiner werdenden van-der-Waals-Abständen verständlich wird. Dieser Trend läßt vermuten, daß auch die Dien-Werte, die zur Berechnung der Bildungsenthalpien herangezogen wurden, noch zu groß sind, was die Diskrepanz zwischen Rechen- und experimentellen Werten noch vergrößern würde.

Schema 2



^{a)} [kcal mol^{-1}]. — ^{b)} Diese Arbeit.

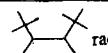



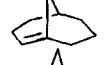
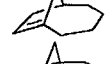
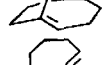
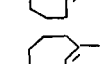
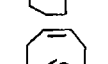
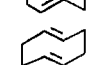
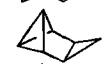


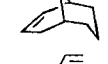
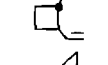
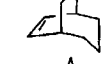

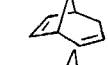

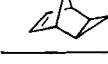
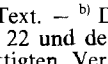
Obwohl das MM3-Kraftfeld die Geometrie bei sehr kurzen $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abständen sehr viel besser beschreibt als sein Vorläufer¹⁰⁾, deuten die obigen Beispiele auf eine deutliche Verschlechterung bezüglich der Energie (s. Tab. 11).

Eine zweite Gruppe von Molekülen, die nur unzulänglich durch das Kraftfeld beschrieben wird, sind verdrillte oder Brückenkopf-Olefine (wie **153**–**159**). Der Grund ist einmal die unzulängliche Beschreibung pyramidalisierter Doppelbindungen im MM2-Kraftfeld und zum anderen das für die Torsion der Doppelbindung verwendete Potential. Mit einem Potential, das die geometrische Isomerisierung korrekt beschreibt, wird die Diskrepanz zwischen experimentellen und berechneten Bildungsenthalpien bei obigen Substanzen noch größer, was uns bewogen hat, den MM2-Wert zu übernehmen. Die Folge ist, daß die Übergangszustände der geometrischen Isomerisierung von Doppelbindungen mit dem MM2ERW-Kraftfeld nur mit dem Diradikal-Modell adäquat beschrieben werden (s. Tab. 9).

Auch bei hochgespannten Molekülen gibt es noch Fälle, die jenseits des Anwendungsbereichs des Kraftfelds liegen und die zur Zeit nur auf Kosten einer weniger guten An-

passung in anderen Bereichen zu verbessern sind. Zu diesen Molekülen gehört unter anderem der Homoaromat **162**^{60b)}. Auch wenn ein Rechenwert erwartet wird, der größer als der experimentelle Wert sein sollte, stimmt die Größe der Differenz skeptisch, wenngleich der Vergleich mit **160** bzw. **161** dem Rechenwert Glaubwürdigkeit verleiht. In der Hoffnung, durch Weiterentwicklung des Kraftfelds hier später eine Verbesserung zu erreichen, wurde bewußt von einer Verteilung

Tab. 11. Moleküle, deren Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] durch das MM2ERW-Kraftfeld nur unzureichend beschrieben werden

Substrat		ΔH_f°		
		exp	MM2ERW	MM3
	rac 152	-74.9 ⁶⁴⁾	-73.78	-70.71
	144	-18.8 ^{a)}	-12.28	-7.05
	147	0.3 ^{a)}	6.33	11.05
	151	-7.3 ^{a)}	-2.66	0.88
	153	7.4 ⁶⁵⁾	11.22	9.44
	154	11.9 ⁶⁵⁾	12.70	10.45
	155	17.6 ⁶⁵⁾	17.24	12.02
	156	4.8 ^{b)} 4.7 ⁶⁶⁾ 2.2 ^{17a)}	5.80	4.52
	157	-1.3 ^{b)}	-0.66	-3.29
	158	37.8 ^{b)}	38.58	36.53
	159	46.9 ^{b)}	46.96	43.55
	160	88.4 ⁶⁷⁾	88.70	70.92
	161	45.7 ⁶⁸⁾	44.94	46.16
	162	87.3 ⁶⁹⁾	97.88	- ^{c)}
	163	-11.7 ⁷⁰⁾	-7.59	-7.05
	164	42.4 ^{b)} 34.6 ⁶⁾	42.63	- ^{c)}
	165	-0.83 ⁷⁰⁾	0.08	1.70
	166	3.75 ^{17d)}	2.83	3.16
	167	37.7±0.2 ^{b)} 38.0±1.5 ⁴⁶⁾ 34.8±0.3 ^{17d)}	34.71	33.88
	168	57.1±0.2 ^{b)} 59.0±1.0 ⁴⁶⁾	56.88	53.18 ^{d)}
	169	55.1±0.1 ^{b)} 51.0±1.0 ⁴⁶⁾	55.57	54.28 ^{d)}

^{a)} S. Text. — ^{b)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen. — ^{c)} Berechnung mit der derzeitigen MM3-Version nicht möglich. — ^{d)} MM2-Wert, da Berechnung mit derzeitiger MM3-Version nicht möglich.

des Fehlers Abstand genommen. Unbefriedigend ist auch der gelegentliche Rückgriff auf Strukturparameter, wenn keine offenkundigen elektronischen Effekte zu kompensieren sind. Auch hier werden Mängel des Kraftfelds sichtbar.

Neben den obigen Gruppen von Molekülen, die eindeutig eine Schwäche des Kraftfelds erkennen lassen, stehen Substanzen (wie **163–169**), die ungewöhnliche Diskrepanzen zwischen experimenteller und berechneter Bildungsenthalpie aufweisen, ohne daß eindeutig ein Defizit des Kraftfelds zu erkennen ist. Einige dieser Moleküle laden zu einer Überprüfung der experimentellen Bildungsenthalpie ein, z. B. bei dem Bicyclus **163**. Beim *trans*-Divinylcyclobutan **164** haben wir eine solche Überprüfung durch Bestimmung der Hydrierwärme durchgeführt und konnten so den Verdacht eines fehlerhaften Literatur-Wertes bestätigen.

In der Mehrzahl der Fälle sind die Diskrepanzen jedoch sehr viel kleiner, und Zweifel am experimentellen Wert sind weniger offenkundig. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß die Fehlerangaben bei kalorischen Messungen nur eine begrenzte Aussage über die Zuverlässigkeit des jeweiligen Wertes zulassen. Die Unsicherheitsgrenzen beschreiben im allgemeinen neben dem gewöhnlich sehr kleinen apparativen Fehler nur die Reproduzierbarkeit der Messung. Die Folge ist, daß gelegentlich Bildungsenthalpien, die mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden, um mehr als die Summe der jeweiligen Fehlergrenzen differieren. Repräsentative Beispiele sind die Isomere **167**, **168** und **169** (s. Tab. 11). Bei allen drei Substanzen beobachten wir deutliche Diskrepanzen zwischen den berechneten und den durch Verbrennungskalorimetrie bestimmten Bildungsenthalpien. Für alle drei Substanzen haben wir sehr sorgfältige Hydrierwärme-Messungen durchgeführt⁶¹⁾, wobei jeweils auch um die Lösungs- sowie die Verdampfungswärmedifferenzen zwischen Edukt und Produkt korrigiert wurde. Wie Tab. 11 zeigt, sind bei **168** und **169** die Differenzen zwischen den Verbrennungswärme- und Hydrierwärme-Werten größer als die Summe der jeweiligen Fehlergrenzen.

Da viele der in dieser Arbeit ermittelten Bildungsenthalpien auf Hydrierwärme-Messungen beruhen, sollen für diese Methode noch einmal die nichtapparativen Fehler-Beiträge zusammengestellt werden. Ebenso wie bei der Verbrennungskalorimetrie muß auch bei den Hydrierwärme-Messungen die Einheitlichkeit der Substanz >99.9% sein, wenn der Fehler innerhalb der apparativen Unsicherheitsgrenze von $\pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegen soll. Diese Bedingung wird häufig nicht erreicht, besonders bei Sauerstoff-empfindlichen Substanzen, die im Zuge der Probenvorbereitung eine geringfügige Oxidation oder Polymerisation erfahren. Im Gegensatz zur Verbrennungskalorimetrie erlaubt die Hydrierwärme-Messung, durch die Bestimmung des Wasserstoff-Verbrauchs Fehler in diesem Bereich aufzuspüren bzw. um diese zu korrigieren. Leider zeigen einige Verbindungsklassen jedoch grundsätzlich einen Minderverbrauch von Wasserstoff, der bei den Polyacetylenen mit 4–5% angegeben wird⁶²⁾. Die zweite Fehlerquelle liegt in der Möglichkeit eines nicht 100proz. einheitlichen Reaktionsverlaufs. Auch hier gilt, daß Werte <99.9% bereits außerhalb der Grenze des apparativen Fehlers liegen. Wieder bietet die Hydrier-

wärme-Messung über die GC-Analyse der Reaktionsprodukte eine Möglichkeit, diese Fehler zu erkennen bzw. zu korrigieren, wobei die hohe Verdünnung der Probe im allgemeinen jedoch die geforderte Analysen-Genauigkeit nicht zu erreichen gestattet. Für die Berechnung der Bildungsenthalpien aus Hydrierwärme-Messungen ist die Kenntnis der Lösungs- sowie Verdampfungswärme-Differenzen von Olefin und gesättigter Verbindung erforderlich⁶³⁾. Die hieraus resultierenden Korrekturen sind im allgemeinen jedoch klein und können mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden¹³⁾. Sehr viel gravierender ist, daß in vielen Fällen die Bildungsenthalpie des Reduktionsprodukts unbekannt ist. Wir haben in diesen Fällen den entsprechenden Kraftfeld-Wert zugrunde gelegt (s. Tab. 23), wodurch die resultierenden Bildungsenthalpien dann einen pseudo-experimentellen Charakter erhalten. Der hierdurch bedingte Fehler dürfte im allgemeinen jedoch nur unwesentlich den Fehler einer experimentell bestimmten Bildungsenthalpie des Reduktionsproduktes überschreiten. Im Bereich nicht-gespannter, gesättigter Kohlenwasserstoffe liegt die mittlere Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Bildungsenthalpien bei $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^{5a)}, was praktisch dem Fehler der experimentellen Werte entspricht⁶⁾.

Wenngleich die potentiellen Fehlerquellen der Hydrierwärme-Messungen bekannt sind, können keine allgemeinen Unsicherheitsgrenzen angegeben werden. Die Fehler sind grundsätzlich Substrat-spezifisch und daher a priori nicht abschätzbar. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Verbrennungskalorimetrie, was zur Folge hat, daß Bildungsenthalpien nur dann als zuverlässig angesehen werden können, wenn sie durch unabhängige Methoden bestätigt wurden.

Akzeptiert man, daß die Bildungsenthalpien nichtgespannter, gesättigter Verbindungen mit einer Unsicherheitsgrenze von $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ behaftet sind, dann resultiert für die Bildungsenthalpie aller durch Hydrierwärme-Messungen ermittelten Bildungsenthalpien mindestens diese Fehlerbreite, die sich noch um den durch die Methode bedingten Fehler von $\pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ⁶³⁾ sowie die oben geschilderten nicht quantifizierbaren Fehler vergrößert. Auf diesem Hintergrund müssen die in Kap. 1.1 genannten Standard-Abweichungen, sowie die in Tab. 11 gezeigten Diskrepanzen zwischen experimentellen und berechneten Bildungsenthalpien bewertet werden.

2. Resonanzenergien

2.1 Acyclische Polyene

Die Resonanzenergie ist keine beobachtbare, sondern nur eine konzeptionelle Größe, die darüber Auskunft gibt, inwieweit die Bindungsverhältnisse in einem gegebenen Fall vom „Normalfall“ abweichen. Je nachdem wie der „Normalfall“ definiert wird, ergeben sich hierbei unterschiedliche Werte. Im MM2ERW-Kraftfeld werden alle Einfachbindungen, an denen unterschiedlich hybridisierte Kohlenstoff-Atome beteiligt sind, als eigenständige Bindungstypen behandelt (s. oben). Die Parameter für die durch zwei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-Atome flankierte Einfachbindun-



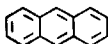


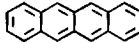
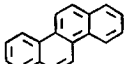
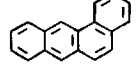
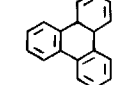
gen wurden dabei so gewählt, daß die berechneten und experimentellen Bildungsenthalpien bei 1,3-Butadien übereinstimmen. Das bedeutet für die Polyene, daß hier die Resonanzenergien auf 1,3-Butadien bezogen sind. Wie Tab. 1 und 2 zeigen, ergeben sich bei den acyclischen Polyenen dann ebenfalls keine Resonanzenergien, experimentelle und berechnete Bildungsenthalpien stimmen auch hier innerhalb der Fehlergrenze der Methode überein. Diese Aussage stützt sich in erster Linie auf 1,3-Diene, umfaßt aber auch einige höher konjugierte Systeme (Triene, Tetraene, Heptaen). Mit diesem Befund findet die von Dewar²⁾ postulierte Additivität der thermochemischen Konjugationsenergie bei acyclischen Polyenen eine überzeugende Bestätigung.

Besonders erwähnt werden sollte, daß auch die kreuz-konjugierten Polyene hier keine Ausnahmen machen. Die landläufige Ansicht⁷¹⁾, daß in diesen Systemen die konjugative Stabilisierung geringer ist als in linear konjugierten Polyenen, findet in Übereinstimmung mit den störungstheoretischen Überlegungen von Dewar^{2c)} keine Bestätigung.

2.2 Benzoid Aromaten

Erwartungsgemäß ergeben sich beim Vergleich von experimentellen und mit dem MM2ERW-Kraftfeld berechneten Bildungsenthalpien cyclischer Polyene (s. Tab. 12–15) Differenzen, die direkt die auf das 1,3-Butadien normierten Resonanzenergien angeben. Da das Kraftfeld nur lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen kennt, ergeben sich für den Referenzzustand, je nach der Wahl der Kekulé-Struktur, gelegentlich Unterschiede. In Tab. 12–15 wurden jeweils die energetisch günstigeren Strukturen angenommen.

Tab. 12. Resonanzenergien [kcal mol^{-1}] von benzoiden Aromaten

Substrat		ΔH_f°		RE ⁷³⁾
		exp	MM2ERW	
	123	19.81 ⁶⁾	45.69	-25.88
	170	36.05 ⁶⁾	76.13	-40.08
	171	55.20 ⁶⁾	106.70	-51.50
	172	49.60 ⁶⁾	108.20	-58.60
	173	54.00 ⁶⁾	122.58	-68.58
	174	69.70 ⁶⁾	137.24	-67.54
	175	64.55 ⁶⁾	141.55	-77.00
	176	70.10 ⁶⁾	139.09	-68.99
	177	65.60 ⁶⁾	146.29	-80.69

Tab. 13. Resonanzenergie-Unterschiede [kcal mol⁻¹] von substituierten Benzolen und Benzol

Substrat	ΔH_f°		ΔRE	
	exp	MM2ERW		
	124	11.99 ⁶⁾	11.94	-0.1
	138	35.30 ⁶⁾	34.70	-0.6
	139	39.08 ⁶⁾	40.08	1.0
	135	43.53 ⁶⁾	43.15	-0.4
	178	47.7 ⁷⁵⁾	47.75	0.1
	179	74.0 ⁷⁶⁾	74.31	0.3
	180	59.9 ⁶⁾	59.54	-0.4
	181	67.2 ⁷⁷⁾	66.67	-0.5
	182	61.1 ⁷⁷⁾	60.85	-0.3

Für die benzoiden Aromaten unterscheiden sich die resultierenden Resonanzenergien deutlich von den Lehrbuch-Werten^{71,72)}. Die Differenzen sind hier, wo sterische Effekte unbedeutend sind, nur Ausdruck der unterschiedlichen Kalibrierung.

Der Einfluß von Substituenten auf die Resonanzenergie von Benzol wird durch die Beispiele der Tab. 13 deutlich. Innerhalb der Fehlergrenze der Methode ergeben sich bei diesen Substituenten keine von Benzol abweichenden Werte.

Beim Benzocyclobuten **178** und Benzodicyclobuten **179** nimmt die Hydrierwärme gegenüber Benzol additiv jeweils um 4.6 kcal mol⁻¹ zu. In Übereinstimmung mit den Kristallstruktur-Analysen⁷⁴⁾ ist das nicht Ausdruck einer fortschreitenden Lokalisierung der Doppelbindungen, sondern entspricht dem zunehmenden Unterschied in der Spannungsenergie von Substrat und Reduktionsprodukt, um den das Kraftfeld bei der Berechnung der RE korrigiert.

Umgekehrt fällt beim Paracyclophan **180** der durch die Abwinklung der Benzol-Ringe hervorgerufene Verlust an Resonanzenergie sehr gering aus. Die für ein delokalisiertes Paracyclophan berechnete Bildungsenthalpie weicht nur um 0.4 kcal von experimentellen Werten ab. Möglicherweise liegt der Grund in einer vom Kraftfeld nicht erfaßten stabilisierenden Wechselwirkung zwischen den Benzol-Ringen, die den Verlust an Delokalisierungsenergie kompensiert.

2.3 Nichtbenzoide Aromaten

Das Interesse an den nichtbenzoiden Aromaten ist eng mit der Hückel-Regel verknüpft, deren Grenzen abzustecken das vorrangige Ziel der umfangreichen synthetischen Arbeiten auf diesem Gebiet war. Die eigentlich entscheidende Größe ist hier natürlich die RE, die jedoch für viele der dargestellten Systeme nach wie vor unbekannt ist. In Tab. 14 sind einige repräsentative Vertreter zusammengestellt.

Tab. 14. Resonanzenergien [kcal mol⁻¹] von nichtbenzoiden Aromaten

Substrat	ΔH_f°		RE ⁷³⁾	
	exp.	MM2ERW		
	183	73.5 ⁸¹⁾ 73.5 ⁶⁾	86.33	-12.8
	184	77.1 ²³⁾ 75.2 ⁸²⁾	94.25	-17.5
	185	95.5 ⁸¹⁾	101.25	-6.1
	186	122.9 ²⁴⁾	123.24	-0.3
	187	131.4 ⁸³⁾	152.18	-20.8
	188	111.4 ⁸³⁾	127.77	-16.1
	189	99.98 ⁶⁾	138.37	(-38.4)
	189a	99.98 ⁶⁾	88.56	11.4 ^{b)}
	178	43.9 ^{17b)} 47.7 ⁷⁵⁾ 48.1 ²⁵⁾	47.75	0.1 ^{b)}
	179	74.0 ⁷⁶⁾	74.31	-0.3 ^{b)}
	190	3.4 ^{a)}	-2.99	6.3

^{a)} Dieser Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 aufgeführten Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen. — ^{b)} Korrigiert um die Resonanzenergie von Benzol.

Wie das Beispiel der [10]Annulene **183–186** (s. Tab. 14) zeigt, haben diese sehr unterschiedliche Spannungsenergien, und Aussagen zur Resonanzstabilisierung lassen sich hier nicht ohne ihre Berücksichtigung machen. So unterscheiden sich z. B. 1,6- (**184**) und 1,5-Methano[10]annulen (**185**) um fast 20 kcal mol⁻¹ in ihrer Bildungsenthalpie, während die um die Spannungsenergie bereinigten Resonanzenergien nur um 11.4 kcal mol⁻¹ differieren. Bei Bicyclo-[6.2.0]decapentaen (**186**) würde sich ohne Spannungsenergie-Korrektur sogar das Vorzeichen der RE umkehren.

Das Pyren-Isomer **187** war aufgrund von semiempirischen Rechnungen⁷⁸⁾ sowie ESR-Untersuchungen⁷⁹⁾ als gestörtes [14]Annulen angesprochen worden. Diese Aussage steht auch in Einklang mit der fast normalen Hydrierwärme (24.7 kcal mol⁻¹) für die zentrale Doppelbindung. Berücksichtigt man jedoch die sehr unterschiedlichen Spannungsenergien von **187** und **188**, dann ergibt sich eine unterschiedliche RE, die deutlich macht, daß die zentrale Doppelbindung in **187** sich sehr wohl an der aromatischen Stabilisierung beteiligt.

Wie die aromatische Stabilisierung, so läßt sich auch die antiaromatische Destabilisierung durch Vergleich der experimentellen Bildungsenthalpie mit der vom MM2ERW-Kraftfeld berechneten gewinnen. Als Beispiel sei das Biphenylen **189** genannt. Während beim Benzocyclobuten **178** und Benzodicyclobuten **179** berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien sehr gut übereinstimmen, ergibt sich bei Biphenylen **189a** eine deutliche Differenz (11.4 kcal mol⁻¹),















die unmittelbar die Resonanz-Destabilisierung dieses Cyclobutadien-Derivats anzeigt. Ein zweiter Zugang ergibt sich über das Biphenyl **189** mit lokalisierten Bindungen, dessen Resonanzenergie von $-38.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ nach Korrektur um die Resonanzenergie von zwei Benzol-Ringen ($2 \cdot 26 \text{ kcal mol}^{-1}$) eine vergleichbare destabilisierende Resonanzenergie von $13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ liefert.

Durch die Arbeiten von Hafner⁸⁰⁾ wurden erstmalig Pentale zugänglich, die aufgrund sterischer Abschirmung eine hinreichende Stabilität besitzen, um Hydrierwärme-Messungen durchführen zu können. Wie der Vergleich der für **190** ermittelten Bildungsenthalpie mit dem Rechenwert zeigt, kommt diesem System eine RE von $6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu. Dieser Wert bestätigt die theoretischen Voraussagen für den Grundkörper ($RE = 6 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁸⁰⁾ und erklärt dessen hohe Reaktivität.

2.4 Homoaromaten

Das Konzept der Homoaromatizität⁸⁴⁾ ist wiederholt Gegenstand kontroverser theoretischer Untersuchungen gewesen⁸⁵⁾. Bei den nichtgeladenen Systemen wird nur ein kleiner

Tab. 15. Resonanzenergien [kcal mol^{-1}] von Homoaromaten

Substrat	ΔH_f°		RE ⁷³⁾
	exp.	MM2ERW	
 19	33.2 ³²⁾ 31.9 ⁶⁾	33.21	0.0
 191	26.1 ^{a)} 24.4 ^{17a)}	26.07	0.0
 192a	50.1 ^{b)}	49.67	0.4
 192	44.6 ⁴³⁾	48.73	- 4.1
 193	49.9 ^{17a)}	51.65	- 1.8
 194	45.2 ⁸⁷⁾	44.36	0.8
 195	35.0 ²³⁾	39.43	- 4.6
 196	62.3 ²³⁾	68.43	- 6.3
 184	77.1 ²³⁾ 75.2 ⁸²⁾	94.28	- 17.2
 185	95.5 ⁸¹⁾	101.25	- 5.8
 197	79.6 ³²⁾	69.65	9.9
 198	60.0 ^{a)}	53.45	6.6
 199	46.0 ²³⁾	48.95	- 3.5
 200	57.0 ²³⁾	60.13	- 3.1

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus der Hydrierwärme der Tab. 22 und der in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpie der gesättigten Verbindung. — ^{b)} Berechnet aus der Bildungsenthalpie von **192**⁴³⁾ und seiner Inversionsbarriere⁸⁸⁾. — ^{c)} MM2-Wert, da Berechnung mit der derzeitigen MM3-Version nicht möglich.

Effekt erwartet, und einfache Reaktivitäts-Kriterien sind hier für den Nachweis unzureichend. Kleinere anomale Bindungseigenschaften können nur dann erkannt werden, wenn neben genauen thermochemischen Daten der Substrate die Fehlerbreite für den Erwartungswert deutlich kleiner als der gesuchte Effekt selbst ist. Ist diese Situation bei der Homoaromatizität gegeben?

In Tab. 15 sind alle neutralen Homoaromaten aufgelistet, für die experimentelle Bildungsenthalpien bekannt sind. Auf der Basis von Tab. 1–3 können wir davon ausgehen, daß die Unsicherheitsgrenze für die Berechnung des Referenzwerts $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Eine vergleichbare Fehlerbreite muß auch für die experimentellen Bildungsenthalpien angesetzt werden, sodaß nur dann von einem signifikanten homokonjugativen Effekt gesprochen werden kann, wenn die $RE > 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist. Das ist in der Tat für die Mehrzahl der in Tab. 15 aufgelisteten Beispiele der Fall.

Eine zusätzliche Absicherung erfährt dieses statistische Kriterium durch den in Tab. 15 sichtbar werdenden Trend. Voraussetzung für eine π -homokonjugative Stabilisierung ist eine effektive Überlappung der relevanten Orbitale. In planarem Cyclopentadien (**19**), 1,4-Cyclohexadien (**191**) und Cycloheptatrien (**192a**) ist dies nicht möglich, und eine Resonanz-Destabilisierung bzw. -Stabilisierung wird hier auch nicht beobachtet. Erst beim Übergang zu abgewinkelten Strukturen wird der Effekt sichtbar und nimmt dann mit zunehmender Effektivität der Überlappung zu (**191** \rightarrow **195** \rightarrow **196** \rightarrow **184**). Bei 1,6-Methano[10]annulenen (**184**) beträgt der Abstand zwischen den Brückenkopf-Kohlenstoff-Atomen nur noch 2.235 \AA ⁸⁶⁾, womit die homoaromatische Stabilisierung offenkundig wird. Hier überlagert sich der homokonjugativen Stabilisierung die aromatische Stabilisierung durch den $10\text{-}\pi$ -Perimeter. Der homokonjugative Anteil wird durch Vergleich mit 1,5-Methano[10]annulenen (**185**) deutlich, dem bei weitgehend unveränderter Stabilisierung durch den $10\text{-}\pi$ -Perimeter eine homokonjugative Stabilisierung versagt ist^{2c)}. Die RE der beiden [10]Annulene unterscheiden sich um $11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Ein Trend wird auch beim Vergleich von „Monohomobenzol“ (**192**) mit dem „Dihomobenzol“ **193** und dem „Trihomobenzol“ **194** sichtbar. Die homokonjugative Stabilisierung nimmt graduell ab. Beim Cyclononatrien **194** ist der Abstand zwischen den Doppelbindungen nur noch 2.45 \AA ⁸⁷⁾ und macht verständlich, daß es nicht mehr zu einer Stabilisierung kommt.

Sehr beachtliche Resonanzenergien werden auch für die Moleküle **197**–**200** beobachtet, wo eine σ -homokonjugative Wechselwirkung möglich ist. Als „Pseudocyclobutadiene“ beobachten wir bei **197** und **198** eine antiaromatische Destabilisierung, wobei die Abstufung des Effekts den theoretischen Erwartungen entspricht⁶⁰⁾. Bei **197** ist die antiaromatische Destabilisierung bereits so groß, daß hier der Effekt schon durch Reaktivitäts-Kriterien erkennbar wird. **197** reagiert mit Cyclopentadien um 3–4 Größenordnungen schneller als andere Cyclobuten-Derivate und besitzt eine dem Fumarester vergleichbare Diels-Alder-Reaktivität³²⁾.

Nicht immer steht die experimentelle Bildungsenthalpie zur Berechnung der RE zur Verfügung. Wie am Beispiel des

Homonaphthalins **201** gezeigt werden soll, kann in einigen Fällen über den Substituenteneinfluß auf die Gleichgewichtslage des Substrats mit seinem Valenzisomer (s. Tab. 16) ein oberer bzw. unterer Grenzwert für die RE angegeben werden. Beim Grundkörper (**184** \rightleftharpoons **201**) liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des [10]Annulens **184**. Durch Methyl-Substitution an C-7 kann das Gleichgewicht jedoch verschoben werden. Gleiches ergibt sich auch, wenn man im Acehomonaphthalin **206** die *peri*-Brücke reduziert (\rightarrow **204**). Unterstellt man, daß sich die Resonanzenergie im [10]Annulen **184** von $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 15) durch die Substitution nicht ändert, dann ergeben sich aus der unterschiedlichen Gleichgewichtslage Grenzwerte für die RE der Homonaphthalin-Derivate. Hierbei wurden aus den berechneten Bildungsenthalpien der [10]Annulene durch Korrektur um die RE von $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ pseudo-experimentelle Bildungsenthalpien abgeleitet, aus denen sich dann aufgrund der Gleichgewichtslage ein Grenzwert für die Bildungsenthalpie des Homonaphthalin-Derivats ergibt. Durch Vergleich dieses Wertes mit dem zugehörigen Kraftfeld-Wert resultiert dann ein Grenzwert für die RE dieses Homonaphthalin-Derivats. Wie Tab. 16 zeigt, sollte die homoaromatische Stabilisierung hier zwischen 9.0 und $17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegen.

Tab. 16. Valenzisomeren-Gleichgewichte von Homonaphthalin-Derivaten [ΔH_f , RE [kcal mol^{-1}]]²³⁾

ΔH_f°		ΔH_R		ΔH_f°
98.96 (ber) (-) 16.2 (RE)	201	$\sim +5.7$	184	94.28 (ber) (-) 17.2 (RE)
82.8				77.1 (exp)
87.33 (ber) (-) 11.7 (RE)	202	0.2	203	92.63 (ber) (-) 17.2 (RE)
75.6				75.4
104.38 (ber) < (-) 17.3 (RE)	204	> +1	205	103.25 (ber) (-) 17.2 (RE)
>87.1				86.1
123.14 (ber) > (-) 9.0 (RE)	206	> -1	207	132.30 (ber) (-) 17.2 (RE)
<114.1				115.1

Tab. 17. Resonanzenergien [kcal mol^{-1}] von Divinylcyclobutanen

Substrat		ΔH_f°		RE ⁷³⁾
		exp.	MM2ERW	
	68	-6.39 ⁶⁾	-6.44	0.1
	22	45.23 ²²⁾ 46.81 ^{17a)}	45.54	- 0.3 1.2
	23	37.34 ²³⁾	38.31	- 1.0
	24	65.97 ²³⁾	65.10	0.8
	25	90.37 ²³⁾	90.71	- 0.3

Der beachtlichen homokonjugativen Stabilisierung der Norcaradiene und Bisorcaradiene steht, wie Tab. 17 zeigt, das völlige Fehlen einer entsprechenden Stabilisierung bei den analogen Vierringverbindungen gegenüber. Dieser Unterschied bestätigt überzeugend den hier verwendeten methodischen Ansatz zur Berechnung der Resonanzenergien.

2.5 Fulvene

Die Fulvene haben bereits früh das Interesse der Chemiker auf sich gezogen, nicht zuletzt wegen ihrer Farbe. Die zahlreichen Arbeiten zur Synthese und den physikalischen Eigenschaften sind wiederholt in Übersichtsartikeln zusammengefaßt worden⁸⁹⁾. Die Angaben zur Resonanzenergie, die sich alle auf Rechnungen beziehen, sind jedoch widersprüchlich. So postuliert Coulson⁹⁰⁾ für den Grundkörper eine deutlich stabilisierenden RE ($-11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), Dewar²⁰⁾ einen Wert nahe Null ($0.07 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Kollmar⁴⁾ eine destabilisierende RE ($1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Erst durch Ermittlung der experimentellen Bildungsenthalpie war es jetzt möglich, diese Aussagen zu überprüfen.

Wie die Daten der Tab. 18 zeigen, führt die Wechselwirkung der π -Elektronen bei den Fulvenen zu einer Destabilisierung. Der Einfluß der Methyl-Substituierten auf die Größe der Resonanzenergie entspricht dabei der aufgrund der Polarisierung zu erwartenden Richtung, wobei der Substituenteneffekt jedoch nur $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ umspannt. Der große Unterschied in der Reaktivität wird hierdurch nicht erklärt und dürfte vorrangig in einer sterischen Abschirmung zu suchen sein.

Tab. 18. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] von Fulvenen

Substrat		ΔH_f°		RE ⁷³⁾
		exp.	MM2ERW	
	208	53.6 ^{a)}	50.12	3.5
	209	44.2 ^{a)}	42.57	1.6
	210	34.3 ^{a)} 32.1 ⁶⁾	34.41	-0.1
	211	19.9 ^{a)}	17.37	2.5

a) Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

2.6 Enine und Polyene

Im Gegensatz zu der sehr umfangreichen Literatur über die Wechselwirkung in konjugierten Polyenen gibt es heute nur eine experimentelle Untersuchung zur Wechselwirkung von Doppel- und Dreifachbindungen bzw. zwischen Dreifachbindungen⁶²⁾. Wie die in Tab. 19 zusammengestellten Hydrierwärmern der wenigen, relevanten Moleküle zeigen, besteht hier keine Analogie zu den Polyenen. Während z. B. die Hydrierwärme der mittleren Doppelbindung in 1,3,5-Hexatrien (**27**) durch die beiden flankierenden Dop-

pelbindungen um $26.9 - 19.2 = 7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ erniedrigt wird, verursachen zwei Dreifachbindungen eine Erhöhung um $29.3 - 26.9 = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 19). Beim Hexatrien führt die konjugative Wechselwirkung zu einer Stabilisierung von $2 \cdot 3.85 = 7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, bei Endiin dagegen zu einer Destabilisierung von $2 \cdot 1.2 = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei 1,3-Butadien (**1**) bzw. Vinylacetylen (**212**). Der Stabilisierung von $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 1,3-Butadien steht im Vinylacetylen eine Destabilisierung von $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber (s. Tab. 19).

Tab. 19. Hydrierwärmern bzw. Hydrierwärme-Differenzen [kcal mol⁻¹]

212 → 213 31.2 ^{a)}	214E → 215 29.3 ^{b)}
1 → 216 26.3 ^{b)}	27 → 217 19.2 ^{c)}
216 → 218 30.2 ^{b)}	219 → 220 26.9 ^{b)}
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}\text{-}[\text{CH}_2]_4\text{-C}\equiv\text{C}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_{10}\text{-CH}_3$
221 → 222 131.1 ^{b2)}	
$\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_3\text{-C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{C}\text{-}[\text{CH}_2]_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_{10}\text{-CH}_3$
223 → 222 127.2 ^{b2)}	

^{a)} $\Delta H_{\text{H}}(\mathbf{212})$ ($-100.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) (s. Tab. 22) $-\Delta H_{\text{H}}(\mathbf{213})$ ($-69.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁹¹⁾. ^{b)} $\Delta H_{\text{H}}(\mathbf{214E})$ ($-168.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) (s. Tab. 22) $-\Delta H_{\text{H}}(\mathbf{215})$ ($-139.3 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁶²⁾. ^{c)} $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\mathbf{27})$ ($39.30 \text{ kcal mol}^{-1}$) (s. Tab. 2) $-\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\mathbf{217})$ ($20.11 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁶⁾.

Tab. 20. Resonanzenergien [kcal mol⁻¹] von Eninen und Polyinen

Substrat		$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$		RE ⁷³⁾
		exp.	MM2ERW	
	212	70.4 ^{a)}	70.81	-0.2
	224E	61.9 ^{a)} 61.4 ^(62) 92)	62.85	-1.0
	224Z	61.7 ^{a)} 60.9 ^(62) 92)	63.14	-1.4
	214E	128.6 ^{a)}	128.80	-0.2
	214Z	129.5 ^{a)}	128.72	0.8
	225	48.5 ⁽⁶²⁾	50.35	-1.9
	226	36.0 ⁽⁶²⁾	37.27	-1.3
	223	58.0 ⁽⁶²⁾	58.00	0.0

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmern der Tab. 22 und den in Tab. 23 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

Wie bei den Polyenen stellt sich auch bei den Eninen die Frage, ob die hier beobachteten Wechselwirkungen als Resonanzenergien angesprochen werden sollen oder nicht. Im

Sinne der in der Einleitung gegebenen Argumentation bietet es sich an, die C(sp)²-C(sp)- bzw. die C(sp)-C(sp)-Einfachbindungen als eigenständige Bindungstypen zu behandeln, was bedeutet, daß als Resonanzenergie bei den Eninen nur die Abweichungen gegenüber Vinylacetylen und bei den Polyinen nur die gegenüber 1,3-Butadiin betrachtet werden sollte. Mit dieser Definition verschwinden dann für die in Tab. 20 aufgelisteten Substanzen innerhalb der experimentellen Fehlerbreite die Resonanzenergien, Kraftfeld-Werte und experimentelle Bildungsenthalpien stimmen hier praktisch überein.

Sicher kann man gegen eine solche definitionsbedingte Gleichstellung von Dienen, Eninen und Diinen den Einwand erheben, daß die tatsächlich bestehenden, substantiellen thermochemischen Unterschiede zwischen diesen Klassen von Verbindungen aus dem Blickfeld gerückt werden, und daß diese Definition daher unzweckmäßig sei. Dieses Argument gilt natürlich in gleichem Sinne für die Diene, wo wir ebenfalls per Definition die Resonanzenergie gleich Null gesetzt haben, obwohl auch hier große Unterschiede zu den nichtkonjugierten Systemen bestehen. Die vorgeschlagene Definition macht deutlich, daß Enine und Polyine ebenso wie die Diene als eigenständige Verbindungsklassen mit spezifischen Eigenschaften betrachtet werden müssen.

2.7 Übergangszustände

Bei den Übergangszuständen pericyclischer Reaktionen kommt es, wie bei den Grundzuständen, in Abhängigkeit von der Symmetrie der beteiligten Orbitale zu einer stabilisierenden oder destabilisierenden Wechselwirkung. Zur quantitativen Beschreibung dieses Effektes wurde in Analogie zu den Grundzuständen eine Übergangszustands-Resonanzenergie (TS-RE) definiert⁴⁷⁾, die sich durch Vergleich der experimentellen Bildungsenthalpie des jeweiligen Übergangszustandes mit der eines hypothetischen Modell-Übergangszustandes ergibt.

Bei Cycloadditionen wurde der Referenzpunkt mit dem Diradikal des potentiell zweistufigen Reaktionsweges gleichgesetzt. Diesen acyclischen Diradikalen kommt hier die gleiche Bedeutung zu, wie den acyclischen Polyenen, die von Dewar als Referenzsysteme für die Berechnung der RE cyclisch konjugierter Polyene verwendet wurden. Wie bei den Grundzuständen läßt sich die Bildungsenthalpie dieses diradikalischen Referenzpunktes grundsätzlich mit Hilfe von Inkrementen berechnen. Der Nachteil dieser Methode ist aber auch hier die unzulängliche Berücksichtigung der sterischen Effekte, die wieder bei Verwendung von Kraftfeld-Methoden vermieden werden können.

In Tab. 21 sind für einige repräsentative Cycloreversionen Übergangszustands-Resonanzenergien zusammengestellt, die den Bereich von stark negativen bis zu stark positiven RE umspannen. Während die Reaktionen mit negativer TS-RE im Sinne des Konzepts der Orbitalsymmetrie-Kontrolle direkt mit den „erlaubten“ Prozessen identifiziert werden können, ist das bei den Reaktionen mit positiver TS-RE nur in erster Näherung der Fall. Konzeptionell basiert der obige Ansatz zur Berechnung der TS-RE auf der Annahme, daß

die Rekombination eines Diradikals keine Aktivierungsschwelle besitzt. Das ist bei der Rekombination freier Radikale in der Regel auch der Fall, nicht jedoch bei Diradikalen. Konformativ bedingt können hier teilweise substantielle Aktivierungsschwellen auftreten, was zur Folge hat, daß eine Reihe zweistufiger Prozesse formal positive TS-RE besitzen, ohne daß „verbotene“ Prozesse durchlaufen werden. Ein typisches Beispiel ist die [2 + 2]-Cycloreversion von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (**102**) zum Tetraen **35** (s. Tab. 21). Der diradikalische Referenzpunkt **121** ist hier ein echtes Intermediat, das unter Matrix-Bedingungen isoliert, und dessen Energiedelle durch Sauerstoff-Abfang-Experimente ausgemessen werden konnte²⁶⁾.

Tab. 21. Übergangszustands-Resonanzenergien [kcal mol⁻¹] einiger Cycloreversionen

Edukt	$\Delta H^\ddagger(298^\circ\text{C})$ $\Delta H_f^\circ(\text{TS})$	Produkt	Diradikal-Modell	TS-RE ⁷³⁾
227 $\Delta H_f^\circ: 32.5^{17e)}$	$\xrightarrow[64.2]{31.7^{93)}$	<chem>C1=CC=CC=C1</chem> + <chem>C=C</chem>		-22.8
228 $\Delta H_f^\circ: -1.1^6)$	$\xrightarrow[65.0]{66.1^{94)}$	<chem>C1=CC=CC=C1</chem> + <chem>C=C</chem>		-5.7
102 $\Delta H_f^\circ: 75.4^{26)}$	$\xrightarrow[100.6]{25.2^{95)}$	35 $\Delta H_f^\circ: 61.9^{26)}$	121 $\Delta H_f^\circ: 81.4^a)$	19.2
78 $\Delta H_f^\circ: 36.3^b)$	$\xrightarrow[87.4]{51.1^{96)}$	229 $\Delta H_f^\circ: 13.0^{96)}$	230 $\Delta H_f^\circ: 72.0^a)$	15.4

a) MM2ERW-Wert. — b) Diese Arbeit.

Im Gegensatz zu diesen Zweistufen-Prozessen ist der diradikalische Referenzpunkt „verbotener“ Prozesse kein Energieminimum auf der Reaktionskoordinate. Er ist vielmehr nur ein fiktiver Punkt, der nur im Rahmen von Kraftfeld-Rechnungen, die keine bindenden Wechselwirkungen zwischen Radikalzentren kennen, zu einem Energieminimum wird. Als Beispiel sei die [2 + 2]-Cycloreversion von [3.2.1]Propellan (**78**) angeführt. Der Übergangszustand dieser Reaktion ist im MO-Schema mit dem Übergang zwischen dem symmetrischen Diradikal, **230-S** und dem asymmetrischen Diradikal **230-A** verbunden (s. Abb. 5). Wann immer wir das symmetrische Diradikal **230-S** generieren, wird es sich zum Propellan **78** hin stabilisieren, während das asymmetrische Diradikal **230-A** in 1,3-Dimethylcyclohexan (**229**) übergeht. Die diradikalischen Referenzpunkte liegen also bei „verbotenen“ Reaktionen energetisch unterhalb des Übergangszustandes, sie liegen jeweils auf dem ansteigenden Ast der Reaktionskoordinate, die den Übergangszustand mit dem Edukt bzw. Produkt verbindet.

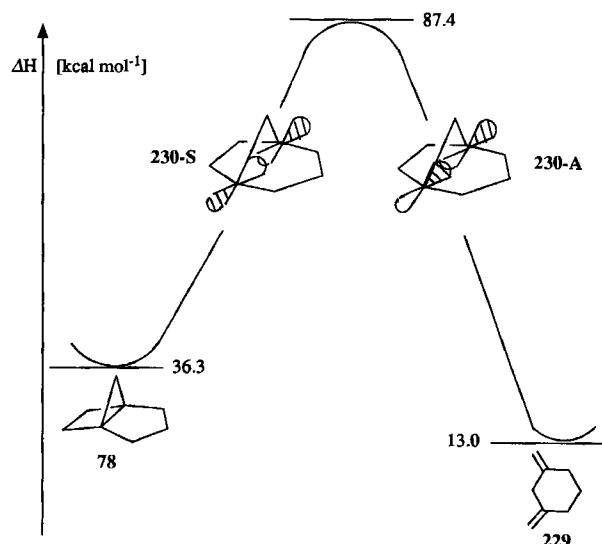
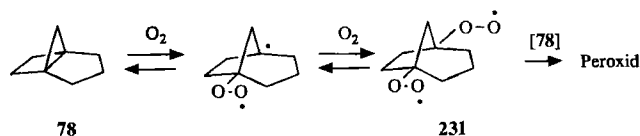


Abb. 5. Energieprofil der Umlagerung **78** → **229**

Als fiktive Punkte sind diese Referenzpunkte experimentell nicht zugänglich. Aussagen zu ihrer Energie sind nur durch Rechnungen zu gewinnen. Im Fall des Diradikals **230** können diese Aussagen aber indirekt überprüft werden. **78** reagiert in Lösung mit Sauerstoff unter Polymerenbildung. In der Gasphase kann die Peroxid-Bildung jedoch kinetisch verfolgt werden, wobei die Sauerstoff- und Zeit-abhängige Änderung der Geschwindigkeit eine Reaktion über ein vorgelagertes Gleichgewicht anzeigt. Es ist naheliegend, das Diperoxy-Radikal **231** mit dem Gleichgewichtspartner zu identifizieren. Mit den für 160°C ermittelten Gleichgewichtskonstanten ($K = 91.6 \text{ atm}^{-1 97)$) und den von Gutman⁹⁸⁾ für



das *tert*-Butylperoxy-Radikal \rightleftharpoons *tert*-Butyl-Radikal-Gleichgewicht ermittelten thermodynamischen Daten ($-\Delta H_{298} = 36.7 \text{ kcal mol}^{-1}$; $-\Delta S_{298} = 41.1 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) resultiert dann für das hypothetische Gleichgewicht **78** \rightleftharpoons **230** bei 160°C eine Gleichgewichtskonstante von $K = 9.87 \cdot 10^{16}$, die einem Unterschied in der freien Energie von $\Delta G = 33.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht. Im Hinblick auf die sicher sehr ähnlichen Entropien der Gleichgewichtspartner kommt dieser Wert dem Unterschied der Bildungsenthalpien nahe. Für **78** hatten wir durch Hydrierwärme-Messungen (s. Tab. 22) eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f = 36.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt, womit für das Diradikal **230** dann ein Wert von ca. $70.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden kann, dem ein Kraftfeld-Wert von $72.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenübersteht. Das hypothetische Diradikal **230** besitzt in der Tat also eine Bildungsenthalpie, die deutlich kleiner als die des Übergangszustandes der Umlagerung **78** → **229** ($87.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist.

Tab. 22. Daten der Hydrierwärme-Messungen

Substrat	Titrgeschw. ^{a)}	Kataly. ^{b)}	H ₂ -Verbr. ^{c)}	Energie ^{d)}	-ΔH _H ^{e)}	-ΔH _H ^{e)f)}	Substrat	Titrgeschw. ^{a)}	Kataly. ^{b)}	H ₂ -Verbr. ^{c)}	Energie ^{d)}	-ΔH _H ^{e)}	-ΔH _H ^{e)f)}
10	1.2081 ^{aa)}	0.1096	0.2417	6.0413	49.99	49.8	9	1.0692	0.1021	0.2112	5.8439	55.34	
21 ¹⁰⁰⁾	1.0297 ^{aa)}	0.2009	0.2074	6.7146	64.75		9	1.0065	0.1021	0.2004	5.5160	55.05	
21	1.0297 ^{aa)}	0.2009	0.2060	6.6765	64.82		9	0.9530	0.0679	0.1855	5.1875	55.93	
21	1.0308 ^{aa)}	0.1991	0.2055	6.6808	65.02		9	0.9530	0.0679	0.1840	5.1014	55.45	55.2±0.2 ^{h)}
21	1.0308 ^{aa)}	0.1991	0.2041	6.6384	65.05	64.7±0.1	191	1.6399	0.1073	0.2066	5.7466	55.63	55.6
158 ¹⁰⁰⁾	0.8195 ^{aa)}	0.2000	0.1628	5.5140	67.74		64 ¹⁰⁸⁾	0.4527	0.3075	0.1807	5.5723	123.34	
158	0.8195 ^{aa)}	0.2000	0.1624	5.4883	67.59	67.5±0.1	64	0.4527	0.3075	0.1803	5.5690	123.55	123.0±0.2 ^{h)}
159 ¹⁰⁰⁾	0.8752 ^{ab)}	0.2035	0.1762	6.8180	77.93 ^{ea)}		60 ¹⁰⁹⁾	0.5243	0.0505	0.1571	5.4273	103.64 ^{ed)}	
159	0.7764 ^{ab)}	0.2006	0.1550	5.8419	75.75 ^{eb)}	76.6±1.0	60	0.5195	0.0522	0.1586	5.4870	103.79 ^{ed)}	
							60	0.5195	0.0522	0.1598	5.5072	103.39 ^{ed)}	
							60	0.5195	0.0522	0.1556	5.3532	103.21 ^{ed)}	103.2±0.3
232	1.0235 ^{aa)}	0.0906	0.2043	5.6387	55.13		15 ¹¹⁰⁾	0.9470	0.0493	0.1905	5.3769	56.45	56.3
232	1.0235 ^{aa)}	0.0906	0.2055	5.6718	55.20								
232	0.9347 ^{aa)}	0.2043	0.1870	5.1528	55.11								
232	0.9347 ^{aa)}	0.2043	0.1864	5.1381	55.13	55.0±0.1							
30	0.7572	0.1039	0.2258	6.2787	83.42								
30	0.6569	0.1052	0.1979	5.5135	83.58		17 ¹¹¹⁾	0.9400	0.0516	0.1889	4.7924	50.74	
30	0.6325	0.1052	0.1896	5.2917	83.73	83.3±0.1	17	0.9400	0.0516	0.1872	4.7380	50.62	
													50.5±0.1
45 ¹⁰¹⁾	0.5900	0.1055	0.1766	5.5252	93.86		16 ¹¹¹⁾	1.0420	0.0511	0.2090	5.5249	52.87	
45	0.5900	0.1055	0.1769	5.5232	93.67		16	1.0420	0.0511	0.2079	5.5426	53.32	
45	0.5900	0.0568	0.1771	5.5114	93.36	93.4±0.2 ^{fa)}							52.9±0.2
47	0.6127	0.5111 ^{ba)}	0.1228	3.9731	64.71 ^{ec)}		18 ¹¹¹⁾	0.8320	0.5190	0.1669	4.1299	49.49	
47	0.6596	0.5566 ^{ba)}	0.1319	4.2822	64.93 ^{ec)}		18	0.8320	0.5190	0.1654	4.1598	50.30	
47	0.6596	0.6023 ^{ba)}	0.1330	4.3264	65.06 ^{ec)}								49.7±0.4
47	0.6127	0.5249	0.1223	4.0254	65.83 ^{ec)}	63.1±0.2 ^{fb)}	212 ¹¹²⁾	0.6590	0.1004	0.1931	6.5512	101.78	
							212	0.6100	0.1004	0.1654	5.5260	100.23	
							212	0.6100	0.0579	0.1671	5.6157	100.82	
89	0.9917	0.0585	0.1979	6.2111	62.77		212	0.6130	0.0558	0.1660	5.5936	101.09	
89	0.9408	0.1250	0.1872	5.8809	62.83	62.6±0.1							100.8±0.5
82	1.6870	0.1159	0.1676	4.6894	27.98		214E ¹¹²⁾	0.3310	0.0352	0.1598	5.3833	168.44	
82	1.6770	0.2073	0.1669	4.6582	27.91	27.8±0.1	214E	0.3310	0.4460	0.1574	5.2955	168.22	
							214E	0.3310	0.1308	0.1551	5.2480	169.18	
							214E	0.3250	0.0536	0.1540	5.2107	169.18	
53	0.8120	0.2001	0.2446	7.1497	87.69		214Z ¹¹²⁾	0.3220	0.0503	0.1555	5.2621	169.20	
53	0.8120	0.2001	0.2404	6.9652	86.92		214Z	0.3220	0.0503	0.1503	5.1132	170.10	
53	0.8330	0.1994	0.2516	7.3291	87.39		214Z	0.3220	0.0557	0.1479	5.0084	169.32	
53	0.8330	0.1994	0.2507	7.2887	87.22	87.1±0.2 ^{fc)}	214Z	0.3380	0.0529	0.1610	5.4775	170.11	
190 ⁸⁰⁾	0.3000	0.4475	0.1204	2.9925	99.42								169.4±0.4 ^{g)}
190	0.4010	0.4605	0.1596	3.9848	99.87	99.2±0.3 ^{fd)}	224E ¹¹²⁾	0.6220	0.0671	0.1881	6.1070	97.40	
							224E	0.6220	0.0671	0.1784	5.7591	96.85	
							224E	0.6220	0.0565	0.1808	5.8287	96.72	
							224E	0.5115	0.0569	0.1478	4.7299	96.01	
98 ¹⁰²⁾	1.2540	0.1769	0.1284	5.1219	39.89		224Z ¹¹²⁾	0.5127	0.1008	0.1488	4.7869	96.51	
98	1.6720	0.1769	0.1691	6.7319	39.81		224Z	0.5850	0.0587	0.1667	5.3645	96.54	
98	1.8670	0.1993	0.1888	7.4394	39.40		224Z	0.5860	0.0616	0.1711	5.5238	96.85	
98	1.8670	0.1993	0.1868	7.2759	38.95	39.4±0.3	224Z	0.5860	0.0616	0.1744	5.6132	96.56	
79 ¹⁰³⁾	0.6080	0.1024	0.1216	6.2229	102.35								96.8±0.1 ^{g)}
79	0.6080	0.1024	0.1213	6.1681	101.70	102.0±0.3 ^{fe)}							
209 ¹⁰⁴⁾	0.6500	0.0516	0.1954	4.8777	74.89		233	1.0095	0.1589	0.2009	5.5094	54.84	
209	0.6500	0.0518	0.1953	4.8683	74.78	74.5±0.1	233	0.9218	0.2260	0.1835	5.0114	54.63	
210 ¹⁰⁵⁾	0.6710	0.0569	0.2010	4.8535	72.44		234	0.9343	0.2316	0.1863	5.0941	54.73	
210	0.6830	0.2071	0.2051	4.9600	72.55	72.2±0.1	234	0.9365	0.2529	0.1868	5.1265	54.87	
													54.6±0.1
208 ¹⁰⁵⁾	0.6580	0.0520	0.1969	5.2067	79.33		32 ¹¹³⁾	0.6718	0.2122	0.2011	4.9799	74.13 ^{ee)}	
208	0.5300	0.0538	0.1596	4.2118	79.17	78.9±0.1	32	0.6718	0.2058	0.2006	4.9307	73.74 ^{ee)}	
													73.7±0.2 ^{g)}
211 ¹⁰⁶⁾	0.9050	0.0644	0.2710	6.3387	70.17		33 ¹¹³⁾	0.6147	0.2101	0.1835	4.5154	73.91 ^{ed)}	
211	0.6510	0.4967	0.1942	4.6595	71.98	70.8±0.9 ^{ff)}	33	0.6215	0.2091	0.1857	4.5509	73.52 ^{ed)}	
													73.4±0.2 ^{g)}
20 ¹⁰⁷⁾	0.9060	0.5848	0.1814	4.0851	45.04		235 ¹¹⁴⁾	0.7182	0.3107	0.2146	5.0624	70.77 ^{g)}	
20	0.9060	0.5848	0.1824	4.1377	45.37	45.0±0.2 ^{g)}	235	0.7709	0.3056	0.2306	5.4366	70.73 ^{g)}	
													70.5±0.1 ^{h)}

Tab. 22. (Fortsetzung)

Substrat	Titrgeschw. ^{a)}	Kataly. ^{b)}	H ₂ -Verbr. ^{c)}	Energie ^{d)}	-ΔH _H ^{e)}	-ΔH _H ^{e)f)}	Substrat	Titrgeschw. ^{a)}	Kataly. ^{b)}	H ₂ -Verbr. ^{c)}	Energie ^{d)}	-ΔH _H ^{e)}	-ΔH _H ^{e)f)}
80 ¹¹⁵⁾	0.5272	0.3055 ^{ba)}	0.2100	6.3488	120.93		236 ¹¹³⁾	0.9536	0.3333	0.1894	5.4670	57.73	
80	0.4315	0.3527 ^{ba)}	0.1731	5.2259	120.76		236	0.9536	0.3267	0.1897	5.4415	57.37	
													120.5±0.1 ^{fm)}
93 ¹¹⁶⁾	2.1210	0.1007	0.2103	8.5971	40.88		198 ¹²²⁾	1.5080 ^{aa)}	0.0566	0.1509	6.1869	41.00	
93	1.4140	0.1007	0.1400	5.7267	40.91		198	1.5080 ^{aa)}	0.0566	0.1523	6.2245	40.87	
93	1.4140	0.1007	0.1394	5.6994	40.89								40.8±0.1 ^{fn)}
94 ¹¹⁷⁾	1.2280	0.1055	0.1224	4.6206	37.75		157 ⁹⁹⁾	1.5210 ^{aa)}	0.1521	0.1554	5.5012	35.40	
94	1.2280	0.1055	0.1229	4.6579	37.90		157	1.5210 ^{aa)}	0.1521	0.1556	5.4927	35.30	
94	1.2280	0.1055	0.1230	4.6482	37.79		157	1.6150 ^{aa)}	0.1531	0.1630	5.7441	35.24	
94	1.2280	0.1055	0.1219	4.5188	37.07		157	1.6150 ^{aa)}	0.1531	0.1624	5.7035	35.12	
													35.2±0.1
95 ¹¹⁸⁾	1.6420	0.2011	0.1709	7.7178	45.16		156 ¹²¹⁾	1.9080 ^{aa)}	0.2005	0.1917	6.6462	34.67	
95	1.6420	0.2011	0.1698	7.6053	44.79		156	1.9080 ^{aa)}	0.2005	0.1915	6.6182	34.56	
95	1.5390	0.2017	0.1579	7.0912	44.91								34.5±0.1
92 ¹¹⁸⁾	1.6730	0.0972	0.1680	4.9846	29.67		142 ¹²³⁾	0.9007	0.1182	0.1797	5.0235	55.91	
92	1.6730	0.0972	0.1669	4.9336	29.56		142	1.1259	0.1182	0.2254	6.2537	55.49	
92	1.6730	0.0972	0.1665	4.8868	29.35								55.5±0.2
													29.4±0.1 ^{fu)}
167 ⁴⁶⁾	0.9921	0.0563	0.1976	5.9981	60.71		143 ¹²³⁾	2.1090	0.1568	0.2074	5.5168	26.60	
167	0.9070	0.0544	0.1816	5.5442	61.06		143	1.8656	0.1566	0.1815	4.9014	27.00	
167	0.9270	0.0569	0.1839	5.5749	60.63								26.7±0.2
167	0.9740	0.0540	0.1922	5.8506	60.88								60.8±0.2 ^{fi) g)}
168 ⁴⁶⁾	0.7775	0.3608 ^{ba)}	0.1650	6.1208	78.72 ^{eh)}		78 ¹²⁴⁾	0.7899	0.1688 ^{ba)}	0.1512	5.5767	70.60 ^{fi)}	
168	0.7775	0.3634 ^{ba)}	0.1637	6.0956	78.40 ^{eh)}		78	0.9163	0.2010 ^{bb)}	0.1556	6.3123	68.89 ^{gm)}	
							78	0.8811	0.1423 ^{bb)}	0.1562	6.0752	68.95 ^{gm)}	
													71.6±0.3 ^{fi)}
169 ⁴⁶⁾	0.8735	0.3547 ^{ba)}	0.1780	6.6159	75.74 ^{ei,ej)}		29 ¹²⁵⁾	0.6458	0.1102	0.1892	4.8139	76.33	
169	0.8735	0.3547 ^{ba)}	0.1775	6.6089	75.66 ^{ei,ej)}		29	0.6458	0.1102	0.1918	4.8883	76.46	
													74.7±0.1 ^{fi) g)}
76 ⁴⁶⁾	0.8596	0.3969 ^{bb)}	0.1586	5.2883	61.52 ^{ek)}		80 ¹¹⁵⁾	0.5584	0.0215	0.1716	4.9536	88.71 ^{em)}	
							80	0.5690	0.0331	0.1738	5.0254	88.32 ^{em)}	
													86.0±0.2 ^{fa)}
101 ¹¹⁹⁾	0.5325	0.2046 ^{bd)}	0.1061	3.7321	70.35		164	1.0980	0.0516	0.2228	7.0081	62.91 ^{eo)}	
101	0.8223	0.2241 ^{bc)}	0.1644	5.7203	69.59		164	1.0980	0.0516	0.2235	7.0078	62.71 ^{eo)}	
101	0.5845	0.2649 ^{bc)}	0.1177	4.0695	69.15								62.2±0.1 ^{fb)}
													69.5±0.4
81 ⁵⁰⁾	0.6727	0.0349	0.1343	6.2100	92.48		63 ¹¹⁹⁾	0.4275	0.2106 ^{bc)}	0.1685	5.8410	138.66	
81	0.6532	0.0653	0.1303	6.0218	92.43		63	0.4384	0.2156 ^{bc)}	0.1703	5.9609	140.01	
							63	0.4300	0.2086 ^{bc)}	0.1686	5.8715	139.30	
							63	0.4152	0.2170 ^{bb)}	0.1636	5.7121	139.66	
													139.0±0.4
96 ¹²⁰⁾	- ^{ac)}	0.1151	0.04459	2.3722	106.4		31	0.6120	0.1001	0.1840	5.0134	81.74	
96	- ^{ac)}	0.1283	0.06459	3.2489	100.6		31	0.6545	0.1031	0.1960	5.3247	81.50	
96	- ^{ac)}	0.1196	0.05235	2.7615	105.5		31	0.6545	0.1031	0.1961	5.3359	81.63	
96	- ^{ac)}	0.1208	0.05112	2.3643	92.5								81.3±0.1
96	- ^{ac)}	0.1331	0.05013	2.5769	102.8								102.0±1.9 ^{fw)}
96	- ^{ac)}	0.1330	0.07218	3.7931	105.1								

a) [mol · s⁻¹ · 10⁷]. — b) [g]. — c) [mol · s⁻¹ · 10⁶]. — d) [mcal · s⁻¹]. — e) [kcal · mol⁻¹]. — f) Korrigiert um Lösungswärme-Effekte. — g) Korrigiert um Verdampfungswärme-Effekte.

aa) In Cyclohexan. — ab) Die Isolierung von 159 gelang gaschromatographisch aus dem Bestrahlungs-Ansatz¹⁰⁰⁾ mit einer Glassäule (TCEP, 10%). Die Verbindung ist jedoch nur in Lösung unzersetzt haltbar und wurde deswegen bei der GC-Trennung direkt in *n*-Hexan aufgefangen. Die Hydrierwärme-Messung erfolgte deswegen ebenfalls in *n*-Hexan. Auffanggefäße und Meßkolben wurden sorgfältig mit Ammoniak gewaschen und getrocknet. Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. Die Gehaltsbestimmung für die Hydrierwärme-Messung erfolgte indirekt durch Einwiegen von Cycloheptan als Standard in die Reaktionslösung und gaschromatographische Analyse nach der Hydrierung. Durch Blindversuche mit 10 wurde überprüft, daß die indirekte Gehaltsbestimmung zuverlässige Werte liefert, wenn bei der gaschromatographischen Auswertung die GC-Faktoren für Standard und Substrat berücksichtigt werden. — ac) Keine Einwaage möglich, Hydrierung erfolgte bei -15 °C in Methylcyclohexan. Bei dieser Temperatur hatte das Substrat eine Halbwertszeit von > 10 h.

ba) Rh/C (5%). — bb) Pt/C (5%). — bc) Pt-Mohr. — bd) Pd-Mohr. — ce) Korrigiert um 3.0% 158 und 1.0% 232. — cb) Korrigiert um 2.0% 158 und 1.0% 232. — cc) 253: 45.1%; 238: 54.9%. — cd) (Z)/(E)-Gemisch. — ce) (Z)/(E)-Gemisch (80:20). — cf) (Z)/(E)-Gemisch (90.4:9.6). — cg) (Z)/(E)-Gemisch (50:50). — ch) 278: 85.3%; 279: 1.3%; Σ 280, 273, 274, 275: 13.3%. — ci) 239: 86.6%; 278: 9.0%; Σ 280, 273, 274, 275: 4.4%. — cj) Edukt: *exo/endo* Gemisch (94.1:5.9). — ck) 277: 81.73%; 282: 14.9%; 276: 3.4%. — cl) 287: 91.4%; 277: 8.6%. — cm) 287: 70.0%; 277: 24.7%; 292: 5.3%. — cn) 290: 92.7%; 251: 7.3%. — co) 289: 78.0%; 288: 2.0%.

ca) 237: 100%. — cb) Berechnet für 100% 47 → 238. — cc) 248: 100%. — cd) 261: 100% (unterstellt). — ce) 249: 100%. — cf) 265: 100% (identifiziert aufgrund des NMR-Spektrums). — cg) 265: 100%. — ch) 260: 100%. — ci) 256: 100%. — cj) Berechnet für 100% 32 → 269. — ck) Berechnet für 100% 33 → 269. — cl) Berechnet für (Z)/(E)-Gemisch des Ausgangsprodukts. — cm) 251: 100%. — cn) 281: 100%. — co) 257: 100%. — cp) 242: 100%. — cq) 252: 100%. — cr) 277: 100%. — cs) Berechnet für 100% 168 → 278. — ct) Berechnet für 100% 169 → 279. — cu) Berechnet für 100% 76 → 277. — cv) 283: 100%. — cw) 253: 100%. — cx) 269: 100%. — cy) 285: 100%. — cz) Berechnet auf 100% 287. — caa) Berechnet auf 100% 290. — cab) Berechnet für 100% 164 → 289.

2.8 Schlußbetrachtung

Die von Dewar vorgeschlagene konsequente Differenzierung zwischen Bindungen mit unterschiedlich hybridisierten Termini reduziert die Zahl von Molekülen, die von der „Norm“ abweichen, die also eine Resonanzenergie besitzen, drastisch. Was unser Verständnis angeht, wird das Problem hierdurch eigentlich jedoch nur verlagert. Wenn 1,3-Butadien, 1,3-Butenin und 1,3-Butadiin jetzt alle die gleiche Resonanzenergie von $RE = 0$ haben, sind damit die thermochemischen Unterschiede nicht beseitigt. Es bleibt zu fragen, wie wir die aus Tab. 19 sich ergebenden unterschiedlichen thermochemischen Konjugations-Energien der Diene ($3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), Enine ($-1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Diine ($3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) verstehen können. Eine anschauliche Erklärung ergibt sich, wenn wir diese thermochemischen Konjugations-Energien als Ausdruck zweier Terme verstehen, einer stabilisierenden Delokalisations-Energie und einer destabilisierenden Abstoßungs-Energie der π -Elektronen⁴⁾.

Bei 1,3-Butadien lassen sich diese Terme separieren. Beim Übergang von der *s-trans*- zur *s-cis*-Konfiguration müssen wir im Übergangszustand die Delokalisations-Energie überwinden, und diese ist mit $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 1) deutlich


























































größer als die thermochemische Konjugations-Energie von $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 19). Die Differenz könnte als die von der Geometrie unabhängige Abstoßungs-Energie verstanden werden.

Mit dieser Vorstellung sollten wir für Vinylacetylen eine gegenüber 1,3-Butadien verkleinerte thermochemische Konjugations-Energie erwarten. Der stabilisierenden Delokalisations-Energie steht hier die destabilisierende Abstoßungs-Energie von zwei π -Bindungspaaren gegenüber, und in der Tat beobachten wir auch eine deutlich kleinere Konjugations-Energie (-1.1 statt $+3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), die Wechselwirkung ändert ihr Vorzeichen, sie wird jetzt abstoßend.

Im Sinne der obigen Interpretation erwarten wir für die Diene, daß die thermochemische Konjugations-Energie nicht den doppelten Wert der Diene ausmacht, sondern dank der Abstoßung der jeweils orthogonalen π -Bindungspaare sollte ebenfalls ein deutlich kleinerer Wert resultieren, wie er auch tatsächlich beobachtet wird (3.9 statt $2 \cdot 3.9 = 7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Unbeschadet, ob diese qualitative Deutung einer genaueren Analyse standhalten wird, die Dewar-Systematik konjugativer Wechselwirkungen von π -Bindungen erlaubt es,

Tab. 23. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] der Hydrierprodukte

Substrat	ΔH_f°	Substrat	ΔH_f°	Substrat	ΔH_f°	Substrat	ΔH_f°
	237 -45.25 ⁶⁾		253 -29.50 ⁶⁾		252 -6.39 ⁶⁾		268 -32.52 ^{a)}
	238 -25.27 ⁶⁾		254 -18.44 ⁶⁾		269 -51.55 ⁶⁾		282 8.56 ^{a)}
	239 -29.73 ⁶⁾		255 -8.65 ^{a)}		270 -35.10 ⁶⁾		283 -36.98 ⁶⁾
	240 -15.69 ^{a)}		256 -36.88 ⁶⁾		271 -30.36 ⁶⁾		284 -50.44 ⁶⁾
	241 -41.13 ⁶⁾		257 -0.53 ^{a)}		272 -28.21 ⁶⁾		285 19.2 ^{a)}
	242 12.48 ^{a)}		258 -6.48 ^{a)}		273 -38.66 ^{a)}		286 -7.33 ^{a)}
	243 8.02 ^{a)}		259 -53.18 ⁶⁾		274 -36.87 ^{a)}		287 -35.34 ^{a)}
	244 30.00 ^{a)}		260 -32.66 ⁶⁾		275 -38.49 ^{a)}		288 -21.49 ^{a)}
	245 -36.46 ^{a)}		261 -96.25 ^{a)}		276 -23.66 ⁶⁾		289 -19.85 ^{a)}
	246 -24.42 ^{a)}		262 -95.81 ^{a)}		277 -23.08 ^{a)}		290 2.8 ^{b)}
	247 -30.49 ^{a)}		263 -93.89 ^{a)}		278 -18.92 ^{a)}		291 -57.7 ^{a)}
	248 -30.34 ⁶⁾		264 -93.06 ^{a)}		279 -19.55 ^{a)}		292 -41.03 ⁶⁾
	249 -33.04 ⁶⁾		265 -50.88 ^{a)}		280 -38.93 ^{a)}		293 -1.43 ^{a)}
	250 -37.93 ^{a)}		266 -39.92 ⁶⁾		281 0.58 ^{a)}		-4.0 ⁴⁹⁾
	251 -31.73 ⁶⁾		267 -13.05 ^{a)}				

^{a)} Berechnet mit MM2ERW. — ^{b)} Berechnet mit der Hydrierwärme von **80** (Tab. 22) und der für **80** abgeleiteten Bildungsenthalpie (s. Tab. 5).

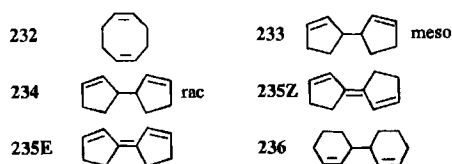
die Phänomene in einer Weise zu gruppieren, die eine konsistente Interpretation ermöglicht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit durch Sachmittel, den Herren Prof. *W. von E. Doering*, Prof. *K. Hafner*, Prof. *H. Mussof*, PD Dr. *Becker* und Dr. *Leitich* für die Überlassung von Substanzen für die Hydrierwärme-Messungen, sowie Herrn Dipl.-Chem. *U. Fleischer* für die in der Anfangsphase geleistete Hilfe bei der Programm-Entwicklung.

Experimenteller Teil

1. Hydrierwärme-Messungen

Kalorimeter, Meßmethode sowie Genauigkeit sind in Lit.⁶³⁾ beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 22 zusammengestellt. Die Hydrierungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 25 °C an einem Pd/C-Katalysator (10%) in Isooctan durchgeführt. Lösungswärme- und Verdampfungswärme-Korrekturen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, entsprechend Lit.¹³⁾. Die jeweils benutzten Kovats-Indizes wurden Tab. 24 entnommen. Die Darstellung der Substrate erfolgte, soweit es sich nicht um triviale Verbindungen handelt, jeweils nach der in Tab. 22, Spalte 1 angegebenen Literatur. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Hydrierung ohne strukturelle Änderung. Für die Auswertung wurde, wenn nicht anders angegeben, vom Wasserstoff-Verbrauch ausgegangen.



Tab. 24. Kovats-Indices I_{OV101}

Substrat	Kovats-Index	Substrat	Kovats-Index
32	1471.9	269	1320.7
33	1466.0	268	1094.0
235Z	1207.7	167	844.5
235E	1216.7	168	862.5
27Z	647.3	169	855.1
27E	637.6	76	913.6
214Z	648.0	277	887.6
214E	634.5	278	836.3
224Z	527.6	279	826.2
224Z	539.9		

2. Kristallstruktur-Analysen¹²⁶⁾

Die Strukturbestimmungen von **6** und **93** erfolgten mit einem Nicolet-R3/mV-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Kristallzucht der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen erfolgte auf dem Diffraktometer bei 216 K (**6**) bzw. 190 K (**53**) mit einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Infrarotstrahlung nach Brodella et al.¹²⁷⁾.

Die Zellbestimmung erfolgte jeweils aus ausgewählten Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\Theta \leq 25^\circ$ (s. Tab. 25).

Tab. 25. Zellparameter von **6** und **93**

	6	93
a [Å]	17.456 (3)	5.474 (2)
b [Å]	5.948 (1)	12.747 (3)
c [Å]	11.953 (2)	8.425 (3)
α [°]	90	90
β [°]	112.91 (1)	104.92 (3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1143.1 (3)	568.1 (3)
Z	4	4
d_{ber} [g/cm ³]	0.966	1.077
Raumgruppe	C 2/c	P 2 ₁ /c

Die Datensammlung bei 110 bzw. 180 K ergab 1333 bzw. 1299 unabhängige Reflexe, von denen 1145 bzw. 1163 als beobachtet behandelt wurden [$F \leq 4$ bzw. $2.5 \sigma(F)$]. Die Auswertung erfolgte mit SHELXTL-PLUS und einem MicroVAX-II-Rechner. Die Differenz-Fourier-Synthese auf der Basis des endgültigen Strukturmodells zeigte ein Maximum von $0.237 \text{ e}/\text{Å}^3$ [0.75 Å von C(3)] bzw. von $0.29 \text{ e}/\text{Å}^3$ [0.64 Å von C(1)] und ein Minimum von $-0.142 \text{ e}/\text{Å}^3$ bzw. $-0.11 \text{ e}/\text{Å}^3$. Die R-Werte betragen für **6** $R = 0.0482$ und $R_w = 0.0551 \{w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00026 \cdot F_o^2]\}$ für 103 Parameter, sowie für **93** $R = 0.045$ und $R_w = 0.051 \{w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.0006 \cdot F_o^2]\}$ für 104 Parameter. Die Atomfaktoren wurden mit SHELXTL und nach Cromer¹²⁸⁾ berechnet, die Korrekturen für anomale Dispersion nach Cromer et al.¹²⁹⁾. Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte finden sich in Tab. 26.

Tab. 26. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Versetzungsfaktoren ($\times 10^4$) [Å²]

		X	Y	Z	U_{eq}
6:	C1	571(1)	3611(2)	3966(1)	291(4) [*]
	C2	427(1)	2316(2)	3002(1)	203(4) [*]
	C3	1127(1)	937(2)	2849(1)	246(4) [*]
	C4	800(1)	-889(3)	1886(1)	390(5) [*]
	C5	1662(1)	-225(3)	4046(1)	445(5) [*]
	C6	1679(1)	2544(3)	2497(2)	488(7) [*]
93:	C1	1712(2)	3407(1)	1007(1)	32(1) [*]
	C2	2598(2)	4526(1)	1409(2)	39(1) [*]
	C3	5036(2)	4012(1)	2564(1)	38(1) [*]
	C4	3746(2)	2973(1)	1973(1)	32(1) [*]
	C5	3705(2)	1803(1)	1997(2)	38(1) [*]
	C6	1104(2)	1580(1)	737(2)	42(1) [*]
	C7	-221(2)	2640(1)	108(2)	38(1) [*]

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Anhang

Das MM2ERW-Programm sowie der aktuelle Parametersatz werden auf Anfrage von den Autoren zur Verfügung gestellt (VAX-Version).

Das Programm enthält folgende Ergänzungen bzw. Änderungen gegenüber dem MM2-Kraftfeld-Programm von Allinger^{5b)}.

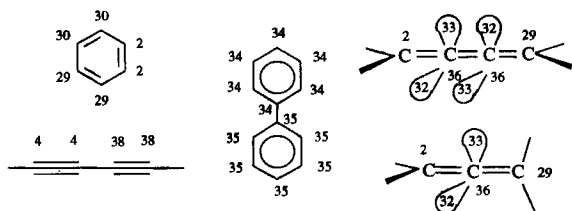
Zusätzliche Atom-Typen:

29	C(sp ²)	30	C(sp ²)
31	C(Radikal)	34	C(Benzol)
35	C(Benzol)	36	C(Allen)
37	C(sp ² im Dreiring)	38	C(sp)

Zusätzliche Orbital-Typen:

32	p-Orbital	33	p-Orbital
----	-----------	----	-----------

Die Atom-Typen 29 und 30 haben identische Parameter wie der Atom-Typ 2 und erlauben die Beschreibung beliebiger, konjugierter Polyene.



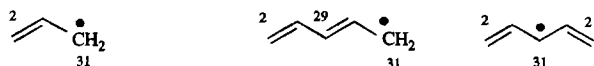
Bei Kumulenen beschreibt der Atom-Typ 36 das jeweils durch zwei Doppelbindungen mit seinen Nachbarn verknüpfte Kohlenstoff-Atom, während die nur durch eine Doppelbindung gebundenen Kohlenstoff-Atome mit den olefinischen Kohlenstoff-Atom-Typen 2 und 29 beschrieben werden. Die Stereochemie wird hier durch die als Substituenten definierten p-Orbitale (Atom-Typ 32 und 33) festgelegt, wobei diese Orbitale per Definition jeweils senkrecht aufeinander stehen. Das Orbital 32 ist dabei so festgelegt, daß es immer in der Ebene zu den Substituenten am benachbarten olefinischen Kohlenstoff-Atom-Typ 2 steht, während Orbital 33 in der gleichen Anordnung zum Kohlenstoff-Atom-Typ 29 fixiert sein muß. Zwischen den Kumulen-Kohlenstoff-Atom-Typen 36 müssen die p-Orbitale stets so angeordnet werden, daß Orbitale gleichen Typs jeweils einen Winkel von 90° zueinander bilden.

Die Kohlenstoff-Atome des Benzol-Rings werden durch die Atom-Typen 34 und 35 beschrieben, wobei in einem Ring immer der gleiche Atom-Typ verwendet werden muß, während benachbarte Ringe mit unterschiedlichen Atom-Typen zu beschreiben sind.

Das sp²-hybridisierte Kohlenstoff-Atom im Dreiring wird mit dem Atom-Typ 37 beschrieben.

Die Atom-Typen 4 und 38 haben identische Parameter und erlauben die Beschreibung konjugierter Polyene.

Die Allyl-Korrektur wird vom Programm vorgenommen, wenn ein Radikal-Kohlenstoff-Atom (Atom-Typ 31) neben einer Doppelbindung vom Atom-Typ 2 oder 30 angeordnet ist.



Eine Pentadienyl-Korrektur wird vom Programm vorgenommen, wenn ein Radikal-Kohlenstoff-Atom (Atom-Typ 31) neben einer Doppelbindung vom Atom-Typ 29 angeordnet oder mit zwei Doppelbindungen vom Atom-Typ 2 verknüpft ist.

Eine Benzyl-Korrektur wird vom Programm vorgenommen, wenn ein Radikal-Kohlenstoff-Atom (Atom-Typ 31) mit einem Kohlenstoff-Atom vom Typ 34 oder 35 verknüpft ist.

Benzhydryl- und Trityl-Korrekturen werden derzeit nicht vom Programm vorgenommen.

Die zur Beschreibung der Winkel-Deformation benutzte Funktion hat die Form

$$E_B = 0.02194 \cdot k \cdot \Delta\Theta^2(1 + SF \cdot \Delta\Theta^4 - \text{Konst.} \cdot \Delta\Theta)$$

mit

$$SF = 0.007 \cdot 10^{-5}$$

wobei *k* die Kraftkonstante, Θ der jeweilige Winkel und *Konst.* eine im Parametersatz übergebene Konstante ist.

Bei Bicyclen, die Cyclopropan- bzw. Cyclobutan-Ringe enthalten, wird für diese 3- bzw. 4gliedrigen Ringe jeweils der dem Ringtyp entsprechende Parametersatz verwendet.

Bei Verwendung der Atom-Typen 34 bzw. 35 zur Beschreibung von Phenyl-Gruppen wird die Resonanzenergie des Benzols vom Programm her bei der Berechnung der Bildungsenthalpie berücksichtigt.

CAS-Registry-Nummern

- 1: 106-99-0 / 2: 513-81-5 / 3: 18265-39-9 / 4: 21293-01-6 / 5: 2417-88-1 / 6: 3378-20-9 / 7: 592-57-4 / 8: 4054-38-0 / 9: 20968-70-1 / 10: 1700-10-3 / 11: 629-20-9 / 12: 78-79-5 / 13: 2004-70-8 / 14: 1574-41-0 / 15: 3404-63-5 / 16: 930-26-7 / 17: 22704-38-7 / 18: 10514-79-1 / 19: 542-92-7 / 20: 4045-44-7 / 21: 3806-60-8 / 22: 3725-28-8 / 23: 33930-87-9 / 24: 60329-21-7 / 25: 5181-34-0 / 26: 1871-52-9 / 27: 821-07-8 / 28: 2612-46-6 / 29: 41233-74-3 / 30: 95540-87-7 / 31: 83615-93-4 / 32: 132911-35-4 / 33: 132911-34-3 / 34: 5291-90-7 / 35: 32796-95-5 / 36: 3642-21-5 / 37: 257-55-6 / 40: 75-19-4 / 41: 5685-46-1 / 42: 157-40-4 / 43: 693-86-7 / 44: 2628-57-1 / 45: 17085-84-6 / 46: 285-58-5 / 47: 694-01-9 / 48: 286-08-8 / 49: 2566-57-6 / 50: 16554-83-9 / 51: 286-43-1 / 52: 286-60-2 / 53: 765-46-8 / 54: 4125-18-2 / 55: 873-49-4 / 56: 463-49-0 / 57: 590-19-2 / 58: 591-96-8 / 59: 591-95-7 / 60: 59660-64-9 / 61: 59660-65-0 / 62: 3642-10-2 / 63: 111869-19-3 / 64: 30154-99-5 / 65: 73679-39-7 / 66: 73321-28-5 / 67: 287-23-0 / 68: 28282-35-1 / 69: 186-04-9 / 70: 277-10-1 / 71: 157-33-5 / 72: 53851-14-2 / 73: 28102-61-6 / 74: 279-19-6 / 75: 16782-44-8 / 76: 765-72-0 / 77: 278-06-8 / 78: 19079-25-0 / 79: 19446-68-5 / 80: 18012-46-9 / 81: 84194-54-7 / 82: 7095-65-0 / 83: 76024-07-2 / 84: 498-66-8 / 85: 121-46-0 / 86: 822-35-5 / 87: 3806-82-4 / 88: 4927-03-1 / 89: 2422-86-8 / 90: 3097-63-0 / 91: 79356-83-5 / 92: 10563-11-8 / 93: 10563-10-7 / 94: 82834-02-4 / 95: 41487-78-9 / 96: 30830-20-7 / 97: 1120-56-5 / 98: 22630-75-7 / 99: 14296-80-1 / 100: 42206-10-0 / 101: 111869-26-2 / 102: 40117-13-3 / 108: 2025-56-1 / 109: 2025-55-0 / 110: 1605-73-8 / 111: 1981-80-2 / 112: 15157-95-6 / 113: 16520-21-1 / 114: 29791-12-6 / 115: 60602-30-4 / 116: 25867-29-2 / 117: 2154-56-5 / 118: 136302-05-1 / 119: 136302-06-2 / 120: 136302-07-3 / 121: 37343-83-2 / 122: 136302-08-4 / 123: 71-43-2 / 124: 108-88-3 / 125: 100-41-4 / 126: 98-82-8 / 127: 98-06-6 / 128: 106-42-3 / 129: 95-47-6 / 130: 108-38-3 / 131: 526-73-8 / 132: 95-63-6 / 133: 108-67-8 / 134: 827-52-1 / 135: 92-52-4 / 136: 496-11-7 / 137: 519-73-3 / 138: 100-42-5 / 139: 95-13-6 / 140: 645-49-8 / 144: 259-93-8 / 147: 53862-33-2 / 151: 15914-95-1 / 152: 55258-15-6 / 153: 17530-61-9 / 154: 23057-35-4 / 155: 23057-36-5 / 156: 931-89-5 / 157: 38229-26-4 / 158: 5259-71-2 / 159: 17612-50-9 / 160: 50861-26-2 / 161: 287-13-8 / 162: 659-85-8 / 163: 6671-66-5 / 164: 6553-48-6 / 165: 7124-86-9 / 166: 823-02-9 / 167: 4096-95-1 / 168: 3635-94-7 / 169: 3635-95-8 / 170: 91-20-3 / 171: 120-12-7 / 172: 85-01-8 / 173: 129-00-0 / 174: 92-24-0 / 175: 218-01-9 / 176: 56-55-3 / 177: 217-59-4 / 178: 4026-23-7 / 179: 1610-51-1 / 180: 1633-22-3 / 181: 7283-49-0 / 182: 27905-65-3 / 183: 275-51-4 / 184: 2443-46-1 / 185: 65754-71-4 / 186: 20455-01-0 / 187: 3526-04-3 / 188: 38765-94-5 / 189: 259-79-0 / 190: 50356-52-0 / 191: 628-41-1 / 192: 544-25-2 / 193: 3725-30-2 / 194: 696-86-6 / 195: 38795-15-2 / 196: 6074-99-3 / 197: 5164-35-2 / 198: 822-41-3 / 199: 3463-81-8 / 200: 3463-79-4 / 201: 174-23-2 / 202: 38963-97-2 / 203: 58863-22-2 / 204: 136302-09-5 / 205: 133870-82-3 / 206: 133870-81-2 / 207: 136302-10-8 / 208: 497-20-1 / 209: 3839-50-7 / 210: 2175-91-9 / 211: 76089-59-3 / 212: 689-97-4 / 214E: 16668-68-1 / 214Z: 16668-67-0 / 223: 1120-29-2 / 224E: 2004-69-5 / 224Z: 1574-40-9 / 225: 17679-92-4 / 226: 2807-10-5 / 227 (Diradikal): 136302-16-4 / 228 (Diradikal): 136302-17-5 / 230: 127709-55-1 / 232: 111-78-4 / 233: 5009-17-6 / 234: 5530-97-2 / 235E: 50437-66-6 / 235Z: 50437-65-5 / 236: 1541-20-4 / 240: 7620-88-4 / 242: 16526-28-6 / 243: 16526-27-5 / 244: 54376-67-9 / 245: 1502-38-1 / 246: 284-10-6 / 247: 280-65-9 / 250: 3875-51-2 / 255: 43043-80-7 / 257: 51607-14-8 / 258: 36444-30-1 / 261: 136302-11-9 / 262: 136302-12-0 / 263: 136302-13-1 / 264: 136302-14-2 / 265: 33067-32-2 / 267: 136302-15-3 / 268:

1636-39-1 / 282: 285-43-8 / 285: 285-86-9 / 286: 94122-59-5 / 287: 4126-78-7 / 288: 19341-98-1 / 289: 61141-50-2 / 291: 1068-19-5 / 293: 598-61-8

- * Herrn Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet.
- 1) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 876.
 - 2) ^{2a)} M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 685. — ^{2b)} M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 789. — ^{2c)} M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975. — ^{2d)} A. L. H. Chung, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 756.
 - 3) J. L. Jensen, *Progr. Phys. Org. Chem.* **12** (1976) 189.
 - 4) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4832 und dort zit. Lit.
 - 5) ^{5a)} U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, Washington 1982. — ^{5b)} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. — ^{5c)} N. L. Allinger, A. Pathiaseril, *J. Comp. Chem.* **8** (1987) 1225.
 - 6) ^{6a)} J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970. — ^{6b)} J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986.
 - 7) ^{7a)} P. W. Mui, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6562; Y.-P. Sun, D. F. Sears, Jr., J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6277. — ^{7b)} M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. T. A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3657. — ^{7c)} C. W. Bock, P. George, M. Trachtman, M. Zanger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 26 und dort zit. Lit. — ^{7d)} J. Fisher, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1056 und dort zitierte Literatur.
 - 8) ^{8a)} H. Wynberg, A. De Groot, D. W. Davies, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1083. — ^{8b)} M. Traetteberg, Privatmitteilung, Oktober 1990.
 - 9) M. Schindler, Privatmitteilung, Bochum.
 - 10) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8551.
 - 11) C. F. Aten, L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2463.
 - 12) M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 2295.
 - 13) W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1883.
 - 14) M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2305; H. Oberhammer, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 10.
 - 15) J. F. Chiang, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 420.
 - 16) J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* **61** (1939) 1868.
 - 17) ^{17a)} R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8605. — ^{17b)} R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr., M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4315. — ^{17c)} R. B. Turner, W. R. Madeor, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4133. — ^{17d)} R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 790. — ^{17e)} R. B. Turner, W. R. Madeor, R. E. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4116.
 - 18) M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 2285.
 - 19) W. Haugen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1726; J. Bordner, R. G. Parker, R. H. Shanford, Jr., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 1069.
 - 20) ^{20a)} W. R. Roth, F. Bauer, A. Beitath, T. Ebbrecht, M. Wüstefeld, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1453. — ^{20b)} W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, M. Boenke, R. Breuckmann, J. Ruhkamp, O. Wortmann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1461.
 - 21) W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1263.
 - 22) ^{22a)} Berechnet aus der Bildungsenthalpie von **26** bzw. **193** und deren Enthalpiedifferenz zu **22**.^{22b)} — ^{22b)} J. M. Greathead, S. W. Orchard, *Int. J. Chem. Kinet.* **15** (1983) 1069.
 - 23) W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siepert, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.*, Publikation in Vorbereitung.
 - 24) W. R. Roth, H.-W. Lennartz, E. Vogel, M. Leiendecker, M. Oda, *Chem. Ber.* **119** (1986) 837.
 - 25) W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3741.
 - 26) W. R. Roth, B. P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelich, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1934.
 - 27) S. W. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1532.
 - 28) ^{28a)} A. de Meijere, *Angew. Chem.* **91** (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 809. — ^{28b)} H. Braun, W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* **31** (1976) 97. — ^{28c)} V. R. Salares, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978) 147.
 - 29) R. A. Clark, R. A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4736.
 - 30) J. F. Chiang, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2885.
 - 31) W. R. Roth, W. Kirmse, W. Hoffmann, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2508; Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen s. Lit.⁶⁾ bzw. Tab. 23.
 - 32) W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1818; Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen s. Lit.⁶⁾ bzw. Tab. 23.
 - 33) ^{33a)} W. R. Roth, G. Ruf, P. W. Ford, *Chem. Ber.* **107** (1974) 48. — ^{33b)} W. R. Roth, H.-D. Exner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1158.
 - 34) Herrn Dipl.-Chem. F. Bauer danken wir für die Mitarbeit in der Anfangsphase dieser Modifizierungen.
 - 35) W. T. Borden, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1095; D. A. Hrovat, F. Miyake, G. Trammell, K. E. Gilbert, J. Mitchell, J. Clardy, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5524; R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3385; W. Luef, R. Keese, *Topics in Stereochemistry*, Bd. 20 (E. L. Eliel, S. H. Wilen, Hrsg.), J. Wiley & Sons, New York 1991.
 - 36) L. A. Paquette, C. C. Shen, J. A. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2351; K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Maturro, B. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2200; R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4342.
 - 37) O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 943.
 - 38) ^{38a)} W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett, A. A. M. Roof, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2022. — ^{38b)} M. Gajhedo, F. S. Jørgensen, K. R. Kopecky, W. H. Watson, R. P. Kashyap, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4395.
 - 39) F. S. Jørgensen, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5289; C. A. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1135.
 - 40) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
 - 41) J. Casanova, J. Bragin, F. D. Cottrell, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2264.
 - 42) H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1210; K. B. Wiberg, M. G. Maturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2194.
 - 43) W. R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimme, H. G. Köser, R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B. P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2717.
 - 44) P. Flurey, C. A. Grob, G. Y. Wang, H.-W. Lennartz, W. R. Roth, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 1017.
 - 45) H.-J. Figge, *Dissertation*, Bochum, 1987.
 - 46) K. Hassenrück, H.-D. Martin, B. Mayer, T. Urbanek, T. Zirwes, R. Walsh, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 177.
 - 47) W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1.
 - 48) D. W. Rogers, L. S. Choi, R. S. Girilini, T. J. Holmes, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 1810 und dort zitierte Literatur.
 - 49) Bei Verwendung eines vorläufigen Werts für die Bindungsenthalpie für 1-Methylcyclobutans von $\Delta H_f^\circ = -4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ von G. L. Humphrey, R. Spitzer, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 902.
 - 50) P. G. Gassman, S. M. Bonser, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 667.
 - 51) K. B. Wiberg, E. C. Lupton, Jr., D. J. Wasserman, A. de Meijere, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1740.
 - 52) D. A. Dixon, P. G. Gassman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2309.
 - 53) D. Gutman, J. J. Russell, J. A. Seetula, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1347.
 - 54) F. Bauer, *Dissertation*, Bochum, 1991.
 - 55) A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76** (1980) 266; *ibid.* **78** (1982) 3131.
 - 56) H. Hippler, J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 3803.
 - 57) B. P. Scholz, *Dissertation*, Bochum, 1981.
 - 58) W. R. Roth, J. Ruhkamp, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2047.
 - 59) H. D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 86.
 - 60) ^{60a)} W. L. Jorgenson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6649. — ^{60b)} W. L. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3082.
 - 61) S. Özdemir, *Diplomarbeit*, Bochum, 1988.
 - 62) H. A. Skinner, A. Snelson, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959) 404.
 - 63) W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.

- ⁶⁴) Wir danken Herrn Prof. C. Rüchardt für die Bestimmung dieses Wertes.
- ⁶⁵) H.-W. Lennartz, *Dissertation*, Bochum, 1979.
- ⁶⁶) D. W. Rogers, H. von Voithenberg, N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 360.
- ⁶⁷) M. Christl, E. Brunnr, W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Tetrahedron* **45** (1989) 2905.
- ⁶⁸) K. W. Wiberg, H. A. Connon, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5411, unter Zugrundelegung einer berechneten Bildungsenthalpie für 3-Methylcyclohexen von 15.69 kcal mol⁻¹ (MM2ERW-Wert).
- ⁶⁹) N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg, H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4133.
- ⁷⁰) R. Jochems, H. Dekker, C. Mosselman, G. Somsen, *J. Chem. Thermodyn.* **15** (1983) 95.
- ⁷¹) Z. B., A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- ⁷²) G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955.
- ⁷³) Vorzeichen im thermodynamischen Sinn definiert, was der stabilisierenden Wechselwirkung eine negative, der destabilisierenden eine positive RE zuweist.
- ⁷⁴) R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **100** (1988) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 294.
- ⁷⁵) W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, W. Hermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3892.
- ⁷⁶) W. R. Roth, R. Langer, T. Ebberecht, A. Beitat, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ⁷⁷) W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1722.
- ⁷⁸) R. Zahradnik, J. Michl, J. Pancir, *Tetrahedron* **22** (1966) 1355; D. E. Jung, *ibid.* **25** (1969) 129; A. DasGupta, N. K. DasGupta, *ibid.* **28** (1972) 3587; A. Toyota, T. N. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 2284.
- ⁷⁹) K. Müllen, H. Reel, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 363.
- ⁸⁰) K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **85** (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 575.
- ⁸¹) W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz, E. Vogel, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1379.
- ⁸²) W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 418.
- ⁸³) W. R. Roth, E. Vogel, Publikation in Vorbereitung.
- ⁸⁴) S. Winstein, *Spec. Publ. Chem. Soc.* Nr. 21 (1967) 5; S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* **23** (1969) 141; P. M. Warner, *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Bd. 2, S. 283, Hirokawa Publishing Co, Tokyo 1977; L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **90** (1978) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 106.
- ⁸⁵) ^{85a)} W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6784 und dort zit. Lit. — ^{85b)} K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6797.
- ⁸⁶) R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **36** (1980) 3146; M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 1429.
- ⁸⁷) W. R. Roth, W. B. Bang, P. Goebel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3178.
- ⁸⁸) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 458.
- ⁸⁹) P. Yates, *Adv. Alicycl. Chem.* **2** (1968) 59.
- ⁹⁰) D. Clarkson, C. A. Coulson, T. H. Goodwin, *Tetrahedron* **19** (1963) 2153.
- ⁹¹) D. W. Rogers, O. A. Dagdagan, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 671.
- ⁹²) Korrigiert um Lösungs- und Verdampfungswärme-Effekte¹³⁾.
- ⁹³) G. Huybrechts, W. Leemans, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* **14** (1982) 997.
- ⁹⁴) M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 1878; W. Tsang, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1805; D. C. Tardy, R. Ireton, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1508.
- ⁹⁵) W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1197.
- ⁹⁶) N. Konradt, *Dissertation*, Bochum, 1990.
- ⁹⁷) R. Offerhaus, geplante *Dissertation*, Bochum.
- ⁹⁸) I. R. Slagle, E. Ratajczak, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 402.
- ⁹⁹) Herrn Dr. Leitich, MPI für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, danken wir für die Überlassung dieser Substanz.
- ¹⁰⁰) G. M. Whitesides, G. L. Goe, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2608.
- ¹⁰¹) D. Büchle-Kallfass, M. Gagel, C. Hauschild, H. Musso, I. Rossnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 190.
- ¹⁰²) W. R. Roth, K. Enderer, *Liebigs Ann. Chem.* **733** (1970) 44.
- ¹⁰³) W. R. Roth, K. Enderer, *Liebigs Ann. Chem.* **730** (1969) 82.
- ¹⁰⁴) E. Sturm, K. Hafner, *Angew. Chem.* **76** (1964) 862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 749.
- ¹⁰⁵) J. E. Kent, A. J. Jones, *Aust. J. Chem.* **23** (1970) 1059.
- ¹⁰⁶) A. G. Davies, J. Luszck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 554.
- ¹⁰⁷) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **136** (1977) 1.
- ¹⁰⁸) L. Sakattebøl, *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 1683.
- ¹⁰⁹) W. R. Roth, H.-D. Exner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1158.
- ¹¹⁰) I. M. Dolgopolski, A. V. Tumanova, I. M. Dobromilskaja, M. F. Egudina, *J. Gen. Chem.* **3** (1958) 1829.
- ¹¹¹) N. Rohse, *Diplomarbeit*, Bochum, 1981.
- ¹¹²) W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5991.
- ¹¹³) Herrn Prof. W. von E. Doering danken wir für die Überlassung dieser Substanz.
- ¹¹⁴) W. von E. Doering, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29** (1973) 2231.
- ¹¹⁵) E. Vogel, W. Grimme, A. Dinne, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 391.
- ¹¹⁶) W. Kirmse, K. H. Pook, *Angew. Chem.* **78** (1966) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 594.
- ¹¹⁷) P. Hörstermann, *Dissertation*, Bochum, 1979.
- ¹¹⁸) D. H. Aue, R. N. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2027.
- ¹¹⁹) W. R. Roth, U. Kowalczyk, G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1289; U. Kowalczyk, *Dissertation*, Bochum, 1986.
- ¹²⁰) K. B. Wiberg, M. G. Maturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, W. P. Dailey, G. J. Burgmaier, W. F. Bailey, P. Warner, *Tetrahedron* **42** (1986) 1895.
- ¹²¹) E. Vedejs, K. A. J. Snoble, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1178.
- ¹²²) J. Meinwald, F. Uno, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 800.
- ¹²³) H.-J. Bange, *Dissertation*, Bochum, 1991.
- ¹²⁴) K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7396.
- ¹²⁵) K. Alder, H. v. Brachel, *Liebigs Ann. Chem.* **608** (1957) 195.
- ¹²⁶) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320261 (6) und CSD-320262 (93), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹²⁷) D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316.
- ¹²⁸) D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- ¹²⁹) D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1891.

[19/91]