

# $\pi$ -BINDUNGSORDNUNG-BINDUNGSLÄNGENBEZIEHUNG FÜR UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE

G. HÄFELINGER

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Received in Germany 16 January 1970; Received in the UK for publication 28 January 1970)

**Zusammenfassung**—Experimentelle Bindungslängen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die mit einer Genauigkeit von weniger als 0.015 Å bestimmt wurden, ergeben in Kombination mit einfachen HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen eine lineare Beziehung, deren Gleichung, bestimmt nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, für 132 Werte

$$R_{\pi}^{\text{HMO}}(\text{Å}) = 1.585 - 0.295 p_{\pi}$$

mit einer Standardabweichung von 0.017 Å beträgt. Die Anwendung der  $\omega$ -Technik für die nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe ergibt dieselbe Gleichung mit einer verkleinerten Standardabweichung (0.016 Å).

Bei Verwendung von PPP-SCF- $\pi$ -Bindungsordnungen beträgt die Gleichung der Ausgleichsgeraden

$$R_{\pi}^{\text{PPP}}(\text{Å}) = 1.531 - 0.205 p_{\pi}$$

mit einer Standardabweichung von 0.014 Å für 85 Werte. HMO-Berechnungen mit  $\beta$ -Variation nach Coulson ergeben die Ausgleichsgerade

$$R_{\beta}^{\text{H}}(\text{Å}) = 1.548 - 0.233 p_{\pi}$$

mit einer Standardabweichung von 0.016 Å. Jede dieser Beziehungen erlaubt die Berechnung von Bindungslängen aus den entsprechenden  $\pi$ -Bindungsordnungen mit einer Genauigkeit, die der experimentellen vergleichbar ist.

**Abstract**—Bond lengths of unsaturated hydrocarbons, determined experimentally with an accuracy of at least 0.015 Å, in combination with  $\pi$ -bond orders, calculated by simple HMO-methods, form a linear relation. The equation, determined by linear least squares methods, is:

$$R_{\pi}^{\text{HMO}} = 1.585 - 0.295 p_{\pi}$$

for 132 points with a standard deviation of 0.017 Å. Application of the  $\omega$ -technique for non-alternant hydrocarbons results in the same equation with a reduced standard deviation of 0.016 Å.

The use of Pariser, Parr and Pople —SCF- $\pi$ -bond orders leads to the linear least squares equation:

$$R_{\pi}^{\text{PPP}} = 1.531 - 0.205 p_{\pi}$$

with a standard deviation of 0.014 Å for 85 values. Bond orders determined by HMO calculations with variation of  $\beta$  according to Coulson give the equation:

$$R_{\beta}^{\text{H}} = 1.548 - 0.233 p_{\pi}$$

with a standard deviation of 0.016 Å.

Each of these relations allows the determination of bond lengths from the corresponding calculated  $\pi$ -bond orders with an accuracy which is comparable with the experimental values.

Die MO  $\pi$ -Bindungsordnung  $p_{rs}$  wurde von Coulson<sup>1</sup> nach Gleichung 1 definiert.

$$p_{rs} = \sum_{J=1}^N n_J c_{Jr} c_{Js} \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $n_J$  die Besetzungszahl des Molekülorbitals  $J$  (kann 2, 1 oder 0 sein), sowie  $c_{Jr}$  und  $c_{Js}$  die LCAO-Koeffizienten des MO's  $J$  der aneinander gebundenen Atome  $r$  und  $s$ .

Zwischen der  $\pi$ -Bindungsordnung und den experimentell bestimmten Bindungslängen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen besteht ein Zusammenhang, für den Coulson<sup>1</sup> die Beziehung 2 abgeleitet

$$R_{rs} = S - \frac{S - D}{1 + K \left( \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}} \right)} \quad (2)$$

hatte. Darin bedeutet  $R_{rs}$  der Bindungsabstand zwischen den Atomen  $r$  und  $s$  mit der  $\pi$ -Bindungsordnung  $p_{rs}$ ,  $S$  der "reine" Einfachbindungsabstand für  $p = 0.0$ ,  $D$  der "reine" Doppelbindungsabstand für  $p = 1.0$  und  $K$  eine Konstante, die ursprünglich so gewählt wurde, dass die Kurve durch die Referenzpunkte  $S = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $p = 0$  für Äthan,  $D = 1.33 \text{ \AA}$ ,  $p = 1$  für Äthylen und  $R = 1.20 \text{ \AA}$ ,  $p = 2$  für Acetylen geht. Diese Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung ist auch heute noch in vielen Lehrbüchern zu finden.<sup>2</sup>

Sie berücksichtigt aber nicht die Auswirkung unterschiedlicher Hybridisierung der C-Atome auf die Bindungsabstände. Mit zunehmendem  $s$ -Charakter der Hybridorbitale tritt nämlich eine Verkürzung der Bindungslängen auf.<sup>3-7</sup> Beziehung 2, die den ganzen Hybridisierungsbereich von  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^3}$ - bis  $C_{sp}$ - $C_{sp}$ -Bindungen umfasst, sollte daher durch eine Kurvenschar ersetzt werden, die jeweils für Bindungen desselben Hybridisierungstyps gelten. Hier interessiert nur der Doppelbindungsbereich, d. h. der Zusammenhang zwischen den  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Bindungslängen und der  $\pi$ -Bindungsordnung zwischen 0.0 und 1.0.

Welche funktionelle Abhängigkeit besteht nun zwischen  $R_{rs}$  und  $p_{rs}$ ? Prinzipiell kann Gleichung 2 mit entsprechend geänderter Konstante  $K$  und dem Einfachbindungsabstand zwischen  $C_{sp^2}$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen beibehalten werden.<sup>8</sup> Häufiger werden aber lineare oder parabolische Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehungen wie Gleichung 3 mit unterschiedlichen Parametern angegeben.

$$R_{rs} = A - Bp_{rs} - Cp_{rs}^2 \quad (3)$$

In Tabelle 1 sind Literatur-Parameterwerte für Gleichung 3 zusammengestellt. Die starke Streuung der Konstanten kommt daher, dass zwar der  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Doppelbindungsabstand mit der Bindungsordnung 1.0 genau bekannt ist, der hypothetische  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand aber experimentell nicht bestimmbar ist.

Sehr oft wurde die lineare Bindungsordnung-Längenbeziehung<sup>11, 12</sup>

$$R_{rs} = 1.517 - 0.180 p_{rs} \quad (4)$$

angewandt. Diese ist durch die Referenzpunkte für Äthylen ( $p = 1.000$ ,  $R = 1.337 \text{ \AA}$ ), Benzol ( $p = 0.6667$ ,  $R = 1.397 \text{ \AA}$ ) und Graphit ( $p = 0.535$ ,  $R = 1.4210 \text{ \AA}$ ) definiert, für die die  $\pi$ -Bindungsordnungen durch die Molekülsymmetrie bestimmt und somit

TABELLE 1. PARAMETERWERTE FÜR DIE BEZIEHUNG 3

A <sup>a</sup>	B	C	berechneter Doppel- bindungs- abstand	Methode <sup>b</sup>	Lit.
1-50	0-15	0	1-35	HMO	9
1-567	0-267	0	1-300	HMO, Ausgleichsgerade	10
1-517	0-180	0	1-337	HMO und PPP	11, 12
1-504	0-166	0	1-338	HMO und PPP	3, 13
1-511	0-173	0	1-338	PPP	14
1-51	0-17	0	1-34	} HMO	15
1-510	0-160	0-015	1-335		15
1-505	0-149	0-019	1-337	PPP	16
1-524	0-194	0	1-330	HMO, variable $\beta$	17
1-5564	0-2528	0	1-3036	HMO, variable $\beta$ , Ausgleichsgerade	17
1-523	0-190	0	1-333	HMO, variable $\beta$	18

<sup>a</sup> Entspricht dem hypothetischen C<sub>sp</sub>2-C<sub>sp</sub>2-Einfachbindungsabstand.

<sup>b</sup> HMO = Berechnung der  $\pi$ -Bindungsordnung nach dem Hückelschen Molekülorbitalverfahren.<sup>8</sup> Alle  $\alpha$  und  $\beta$  gleich gross. PPP = empirische SCF-MO-Berechnung nach Pariser, Parr und Pople<sup>19-21</sup>.

unabhängig von der angewandten Näherungsmethode zur Berechnung des  $\pi$ -Elektronensystems sind. Damit sollte diese Beziehung sowohl für einfache HMO-Bindungsordnungen als auch für SCF-Bindungsordnungen nach Pariser, Parr und Pople<sup>19, 20, 21</sup> gültig und anwendbar sein.

### Einfache HMO-Berechnung

In Tabelle 2 sind experimentell bestimmte Bindungslängen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Standardabweichung  $\sigma^*$  kleiner als 0-015 Å ist und  $\pi$ -Bindungsordnungen nach einfachen HMO-Berechnungen (alle  $\alpha = 0$  und alle  $\beta$  gleich) zusammengestellt. Die graphische Darstellung dieser Werte in Abb. 1 zeigt, dass die Kurve 4 der Lage der Punkte nicht entspricht. Es wurde daher die beste Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Deren Gleichung (5) lautet:

$$R_{rs}[\text{Å}] = 1-585 - 0-295 p_{rs} \quad (5)$$

mit einer Standardabweichung von  $\pm 0-017$  Å für 136 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0-895.

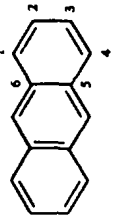
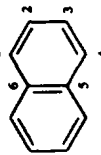
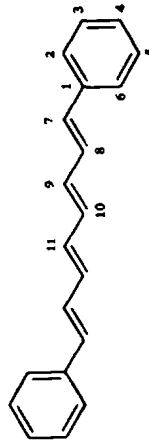
### $\omega$ -Technik

Tabelle 2 und Abb 1 enthalten auch Werte für nichtalternierende Kohlenwasserstoffe (Verbindungen 17-21). Für diese ist die Ladungsdichte der C-Atome ungleich eins. Damit wird die Abschirmung und Coulombsche Anziehung der Kerne auf die  $\pi$ -Elektronen unterschiedlich gross und die HMO-Berechnung mit gleichen

\* Die Standardabweichung ist so definiert, dass sich der wahre Wert mit 99% Sicherheit in dem Intervall  $\pm 3\sigma$  um den Messwert befindet.<sup>22</sup>

TABELLE 2. BINDUNGLÄNGEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN UND DEREN  $\pi$ -BINDUNGSORDNUNGEN BERECHNET NACH VERSCHIEDENEN NÄHERUNGSMETHODEN

Nr.	Verbindung	Bindung rs	Abstand $R_n[\text{Å}]$	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3[\text{Å}]$	Methode <sup>a</sup>	Lit.	HMO	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_n$		Lit.	PPP	Lit.
								$\beta$ - Variation	$\alpha$ - Technik			
1	Äthylen		1.335	2	ED	a, b	1.0000	x	1.0000**		1.0000**	
2	Butadien	1-2	1.344	0.5	ED	c	0.8944	w	0.9398		0.949	z
		2-3	1.467	1.3			0.4472		0.3417		0.295	
3	1,3,5-trans-Hexadien	1-2	1.337	2	ED	d	0.8711	w	0.9262		0.944	z
		2-3	1.458	2			0.4834		0.3728		0.311	
		3-4	1.368	4			0.7849		0.8684		0.906	
4	1,8-Diphenyloctatetraen	1-2	1.404	4	X	e	0.5927	w	0.6159			
		2-3	1.390	4			0.6838		0.6810			
		3-4	1.395	4			0.6542		0.6572			
		1-7	1.468	4			0.4521		0.3733			
		7-8	1.350	4			0.7611		0.8423			
		8-9	1.438	4			0.5405		0.4313			
		9-10	1.350	4			0.7256		0.8196			
		10-11	1.441	4			0.5544		0.4423			
		1-2	1.397	1	ED	f	0.6667	x	0.6667**		0.6667**	
		2-3	1.361	4	X	g	0.7246	w	0.7542		0.766	z
5	Benzol	2-3	1.421	3			0.6032		0.5659		0.556	
		1-6	1.425	6			0.5547		0.5339		0.516	
		5-6	1.410	6			0.5182		0.5511		0.584	
6	Naphthalin	1-2	1.370	6	X	h	0.7374	w	0.7813		0.8091	aa
		2-3	1.421	6			0.5859		0.5284		0.4976	
7	Anthracen	1-6	1.440	6			0.5354		0.4947		0.4586	
		5-6	1.428	6			0.4849		0.4979		0.5223	
		6-7	1.405	6			0.6061		0.6213		0.6258	



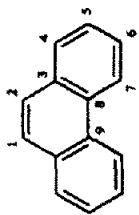
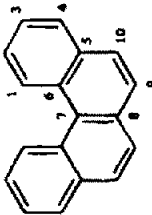
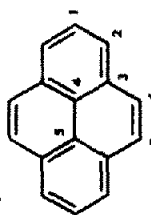
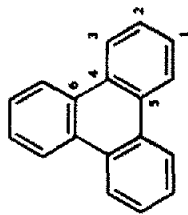
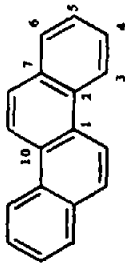
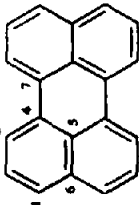


	X	i	w	bb	cc	cc
8 Phenanthren 	1-2	1-372	0-7747	0-8158	0-8050	0-620
	2-3	1-390	0-5059	0-4590	0-4786	0-620
	3-4	1-457	0-5751	0-5728	0-4925	0-705
	4-5	1-381	0-7068	0-7228	0-7818	0-603
	5-6	1-398	0-6228	0-6028	0-6501	0-625
	6-7	1-383	0-7016	0-7191	0-7625	0-874
	7-8	1-405	0-5900	0-5828	0-5348	
	8-9	1-448	0-4605	0-4283	0-4087	
	3-8	1-404	0-5423	0-5761	0-5500	
	1-2	1-378	0-7090	0-7316	0-7959	
9 Benzof[ <i>c</i> ]phenanthren 	2-3	1-409	0-6162	0-5895	0-566	
	3-4	1-374	0-7117	0-7333	0-799	
	4-5	1-391	0-5698	0-5603	0-543	
	5-6	1-431	0-5328	0-5652	0-621	
	6-7	1-446	0-4888	0-4668	0-422	
	7-8	1-412	0-5744	0-6203	0-687	
	8-9	1-430	0-5222	0-4891	0-446	
	9-10	1-342	0-7613	0-7952	0-838	
	5-10	1-443	0-5195	0-4843	0-434	
	1-6	1-433	0-5783	0-5652	0-543	
10 Pyren 	1-2	1-380	0-6695	0-6683	0-669	
	2-3	1-420	0-5944	0-6117	0-627	
	3-4	1-417	0-5035	0-5408	0-573	
	3-6	1-442	0-5235	0-4519	0-379	
	4-5	1-417	0-5364	0-5078	0-440	
	6-7	1-320	0-7765	0-8205	0-874	
	1-2	1-402	0-6366	0-6254	0-620	
	2-3	1-377	0-6904	0-7000	0-705	
	3-4	1-416	0-6026	0-6048	0-603	
	4-5	1-415	0-5617	0-5898	0-625	
4-6	1-447	0-4281	0-3846	0-325		
11 Triphenylen 	1-2	1-402	0-6366	0-6254	0-620	
	2-3	1-377	0-6904	0-7000	0-705	
	3-4	1-416	0-6026	0-6048	0-603	
	4-5	1-415	0-5617	0-5898	0-625	

TABELLE 2—Fortsetzung

Nr.	Verbindung	Bindung Abstand $R_n[\text{Å}]$	Standard- Methode <sup>a</sup> abweich- ung $\sigma \cdot 10^3[\text{Å}]$	Lit.	HMO	Lit.	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_n$ $\omega$ Variation Technik	PPP	Lit.
12	Chrysen 	1-2 2-3 3-4 4-5 5-6 6-7 2-7 7-8 8-9 9-10 1-10	1-468 1-409 1-381 1-394 1-363 1-428 1-409 1-421 1-369 1-428 1-401	X m	0-4759 0-3831 0-7071 0-6171 0-7122 0-5684 0-4759 0-5209 0-7540 0-5376 0-5729		0-4572 0-5686 0-7301 0-5903 0-7336 0-5592 0-5668 0-4861 0-7898 0-8342 0-5006 0-6188	0-3622 0-5484 0-7553 0-5605 0-7686 0-5215 0-6154 0-4360 0-8342 0-4466 0-7079	bb
13	Perylen 	1-2 2-3 3-4 4-5 5-6 1-6 4-7	1-370 1-418 1-397 1-425 1-424 1-400 1-471	X n	0-7072 0-6289 0-6436 0-5291 0-5258 0-5523 0-4137	w	0-7349 0-5961 0-6852 0-5198 0-5499 0-5362 0-3588	0-7815 0-5339 0-7517 0-4978 0-5892 0-5077 0-2635	bb
14	Graphit		1-4210	X	0-535	x	0-535**	0-515**	
15	3,4-Dimethylencyclobuten 	1-2 2-3 3-4 2-5	1-335 1-488 1-357 1-516	ED p	0-8711 0-1879 0-7849 0-3014	y	0-9218 0-2990 0-8813 0-2468	0-912 0-322 0-861 0-261	dd
16	Biphenylen 	1-2 2-3 3-4 4-5 2-7	1-514 1-372 1-423 1-385 1-426	X q	0-2634 0-6830 0-6208 0-6907 0-5648	w	0-2067 0-7017 0-6134 0-7052 0-5771	0-178 0-734 0-584 0-734 0-550	bb

dd

z

0-355	0-4828	0-3622	0-4491	w	0-4491	0-4828	0-3622	0-355
0-834	0-7673	0-8560	0-7779		0-7779	0-7673	0-8560	0-834
0-456	0-5055	0-4115	0-5202		0-5202	0-5055	0-4115	0-456
0-856	0-7673	0-8528	0-7586		0-7586	0-7673	0-8528	0-856

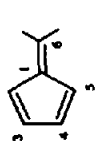
0-656	0-6494	0-6553	0-6560	w	0-6560	0-6494	0-6553	0-656
0-611	0-6082	0-6068	0-5956		0-5956	0-6082	0-6068	0-611
0-244	0-3454	0-3583	0-4009		0-4009	0-3454	0-3583	0-244
0-634	0-6080	0-5939	0-5858		0-5858	0-6080	0-5939	0-634
0-634	0-6531	0-6662	0-6640		0-6640	0-6531	0-6662	0-634
0-661	0-6422	0-6381	0-6389		0-6389	0-6422	0-6381	0-661

0-7844	0-7448	0-7844	0-7373	w	0-7373	0-7448	0-7844	0-7844
0-5139	0-5139	0-4777	0-5244		0-5244	0-5139	0-4777	0-5139
0-5861	0-5861	0-5951	0-5712		0-5712	0-5861	0-5951	0-5861
0-4912	0-4912	0-5037	0-5003		0-5003	0-4912	0-5037	0-4912
0-5833	0-5833	0-5697	0-5669		0-5669	0-5833	0-5697	0-5833
0-4901	0-4901	0-5015	0-4979		0-4979	0-4901	0-5015	0-4901
0-5829	0-5829	0-5945	0-5700		0-5700	0-5829	0-5945	0-5829
0-7005	0-7005	0-6984	0-7127		0-7127	0-7005	0-6984	0-7005
0-5231	0-5231	0-4820	0-5299		0-5299	0-5231	0-4820	0-5231
0-7200	0-7200	0-7701	0-7145		0-7145	0-7200	0-7701	0-7200
0-5733	0-5733	0-5119	0-5799		0-5799	0-5733	0-5119	0-5733

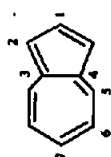
0-6599	0-6599	0-6585	0-6829	u	0-6829	0-6599	0-6585	0-6599
0-6017	0-6017	0-6169	0-5812		0-5812	0-6017	0-6169	0-6017
0-4463	0-4463	0-4589	0-4769		0-4769	0-4463	0-4589	0-4463
0-5217	0-5217	0-4848	0-5248		0-5248	0-5217	0-4848	0-5217
0-7218	0-7218	0-7689	0-7185		0-7185	0-7218	0-7689	0-7218
0-5590	0-5590	0-5081	0-5684		0-5684	0-5590	0-5081	0-5590
0-7310	0-7310	0-7704	0-7221		0-7221	0-7310	0-7704	0-7310
0-4994	0-4994	0-4817	0-5168		0-5168	0-4994	0-4817	0-4994
0-5926	0-5926	0-6000	0-5555		0-5555	0-5926	0-6000	0-5926

1-2	1-439	1-392	1-439	8	1-439	1-392	1-439	8
2-3	1-346	1-400	1-346	10	1-346	1-400	1-346	10
3-4	1-435	1-498	1-435	16	1-435	1-498	1-435	16
1-6	1-343	1-398	1-343	11	1-343	1-398	1-343	11
1-2	1-392	1-400	1-392	5	1-392	1-400	1-392	5
2-3	1-400	1-498	1-400	4	1-400	1-498	1-400	4
3-4	1-498	1-391	1-498	4	1-498	1-391	1-498	4
4-5	1-391	1-398	1-391	4	1-391	1-398	1-391	4
5-6	1-398	1-394	1-398	4	1-398	1-394	1-398	4
6-7	1-394	1-364	1-394	4	1-394	1-364	1-394	4
1-2	1-364	1-458	1-364	3	1-364	1-458	1-364	3
2-3	1-458	1-382	1-458	2	1-458	1-382	1-458	2
3-8	1-382	1-424	1-382	3	1-382	1-424	1-382	3
3-4	1-424	1-395	1-424	3	1-424	1-395	1-424	3
4-5	1-395	1-454	1-395	2	1-395	1-454	1-395	2
5-6	1-454	1-407	1-454	3	1-454	1-407	1-454	3
6-7	1-407	1-401	1-407	3	1-407	1-401	1-407	3
7-8	1-401	1-444	1-401	2	1-401	1-444	1-401	2
6-9	1-444	1-358	1-444	2	1-444	1-358	1-444	2
9-10	1-358	1-427	1-358	3	1-358	1-427	1-358	3
10-11	1-427	1-393	1-427	3	1-427	1-393	1-427	3
1-2	1-393	1-396	1-393	4	1-393	1-396	1-393	4
2-3	1-396	1-470	1-396	4	1-396	1-470	1-396	4
3-4	1-470	1-436	1-470	4	1-470	1-436	1-470	4
5-6	1-436	1-358	1-436	4	1-436	1-358	1-436	4
6-7	1-358	1-418	1-358	4	1-358	1-418	1-358	4
7-8	1-418	1-368	1-418	4	1-418	1-368	1-418	4
8-9	1-368	1-446	1-368	4	1-368	1-446	1-368	4
9-10	1-446	1-399	1-446	4	1-446	1-399	1-446	4
4-10	1-399		1-399	4	1-399		1-399	4

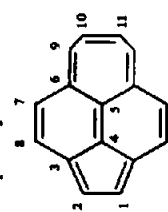
17 Dimethylfulven<sup>3,\*\*\*</sup>



18 Azulen



19 Acepleiadylen



20 3, 5, 8, 10-Tetramethylcycloheptanzen<sup>\*\*\*</sup>

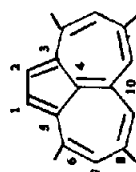
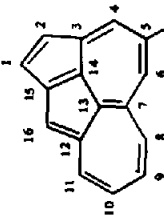


TABELLE 2—Fortsetzung

Nr.	Verbindung	Bindung rs	Abstand $R_{rs}$ [Å]	Standard- Methode*	Lit.	HMO	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_n$		Lit.	PPP	Lit.
							$\beta$ - Variation	$\omega$ - Technik			
ung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]											
21	4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-def]heptalen***	1-2	1:382	6	X	$\rho$	0-7419	0-7887	0-7362		
		2-3	1:454	6			0-5196	0-4730	0-5229		
		3-4	1:354	5			0-6315	0-6834	0-6381		
		4-5	1:444	6			0-6096	0-5680	0-6043		
		5-6	1:365	7			0-6985	0-7327	0-7029		
		6-7	1:450	6			0-5356	0-5168	0-5299		
		7-8	1:430	6			0-5226	0-4825	0-5218		
		7-13	1:406	4			0-5349	0-5736	0-5422		
		8-9	1:378	7			0-7198	0-7713	0-7172		
		9-10	1:419	5			0-5742	0-5101	0-5775		
		10-11	1:379	6			0-7167	0-7714	0-7102		
		11-12	1:399	7			0-5292	0-4814	0-5378		
		12-13	1:503	6			0-4200	0-3889	0-3987		
		12-16	1:405	5			0-6402	0-6890	0-6457		
		13-14	1:388	5			0-5586	0-3918	0-5687		
		3-14	1:431	5			0-4230	0-5523	0-4078		
		14-15	1:404	4			0-5397	0-5785	0-5481		
		15-16	1:409	7			0-5509	0-5336	0-5408		
		1-15	1:441	7			0-5058	0-4649	0-5055		



\* ED = Elektronenbeugung, X = dreidimensionale Röntgenstrukturbestimmung

\*\* Durch Symmetrie bedingte Bindungsordnung

\*\*\* Methylsubstituenten bei der Berechnung nicht berücksichtigt.



- \* L. S. Bartell und R. S. Bonham, *J. Chem. Phys.* **31**, 400 (1959)  
† H. C. Allen und E. K. Plyler, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2673 (1958)  
‡ W. Haugen und M. Trautenberg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1726 (1966)  
§ M. Trautenberg, *Ibid.* **22**, 627 (1968)  
|| W. Dreuth und E. H. Wiebenga, *Acta Cryst., Copenhagen* **8**, 755 (1955)  
/ A. Langseth und B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.* **34**, 350 (1956)  
# D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst., Copenhagen* **10**, 504 (1957)  
‡ R. Mason, *Ibid.* **17**, 547 (1964)  
† J. Trotter, *Ibid.* **16**, 605 (1963)  
/ F. L. Hirschfeld, S. Sandler und G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 2108 (1963)  
‡ J. K. Fawcett und J. Trotter, *Acta Cryst., Copenhagen* **20**, 87 (1966)  
† F. R. Ahmed und J. Trotter, *Ibid.* **16**, 503 (1963)  
‡ D. M. Burns und J. Iball, *J. Proc. Roy. Soc. A* **257**, 491 (1960)  
‡ A. Camerman und J. Trotter, *Ibid.* **A 279**, 129 (1964)  
‡ J. B. Nelson und D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 477 (1945)  
† A. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **22**, 3239 (1968)  
\* T. C. W. Mak und J. Trotter, *J. Chem. Soc.* 2775 (1962)  
† N. Norman und B. Post, *Acta Cryst., Copenhagen* **14**, 503 (1961)  
‡ A. W. Hanson, *Ibid.* **19**, 19 (1965)  
§ A. W. Hanson, *Ibid.* **21**, 97 (1966)  
\* R. Qasba, F. Brandl, W. Hoppe und R. Huber, *Ibid.* **B25**, 1198 (1969)  
† H. J. Lindner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **102**, 2456 (1969)  
‡ C. A. Coulson und A. Streitwieser, *Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculations*. Pergamon Press, Oxford (1965)  
\* C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. A* **169**, 413 (1939)  
† E. Heilbronner und Straub, *Hückel Molecular Orbitals*. Springer-Verlag, Berlin (1966)  
‡ B. Roos und P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **21**, 233 (1967)  
§ P. N. Skancke, *Ibid.* **18**, 1671 (1964)  
|| P. N. Skancke, *Ibid.* **19**, 401 (1965)  
‡ M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685 (1965)  
† A. Skancke und P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **22**, 175 (1968)

Coulombintegralen  $\alpha$  ist nicht gerechtfertigt. Die  $\omega$ -Technik von Wheland, Mann<sup>23</sup> und Streitwieser<sup>24, 25</sup> bietet in einem iterativen Verfahren eine Korrekturmöglichkeit für die unterschiedliche Elektronenabstossung und eine Näherung an SCF-Methoden im Rahmen einer HMO-Berechnung.

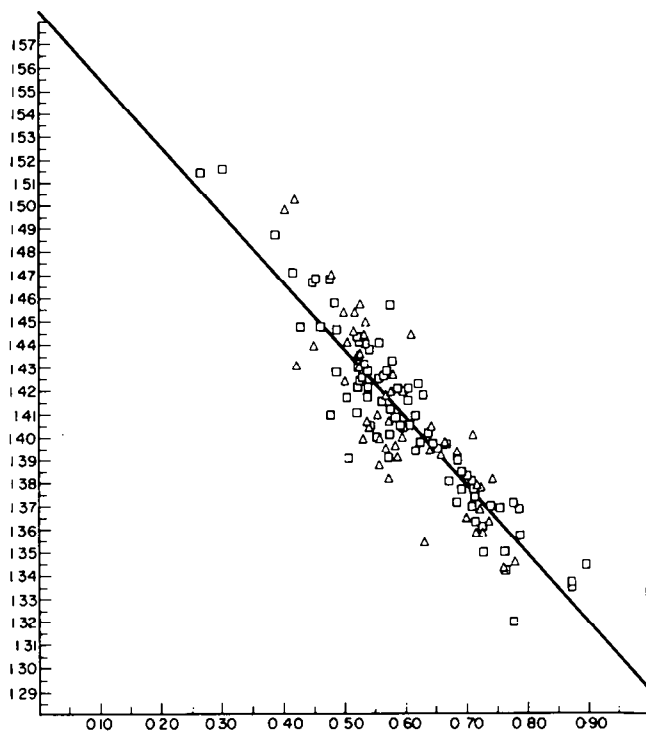


Abb 1. Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung (5) für HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen  
( $\square$  = alternierende KW,  $\Delta$  = nichtalternierende KW)

Bei dieser Methode wird die HMO-Ladungsdichte nach Gleichung (6) iterativ zur Korrektur der ursprünglich gleichen Coulombintegrale  $\alpha_0$  verwandt.

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r) \omega \beta_0 \quad (6)$$

Der Parameter  $\omega$  erhält üblicherweise den Wert 1.4. In Tab. 2 und Abb 2 sind die veränderten Bindungsordnungen bei Durchführung der  $\alpha$ -Variation in 6 Iterationen für die nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.\* Die Veränderung der  $p_{rs}$ -Werte sind höchstens 10%, da die Variation der  $\alpha$ -Werte als Störung 2. Ordnung in Bezug auf die Bindungsordnungen nur zu einer geringen Änderung der Bindungsordnungen führt. Die Ausgleichsgerade (7) für 136 Werte beträgt:

$$R_{rs}^* [\text{\AA}] = 1.586 - 0.296 p_{rs} \quad (7)$$

mit einer Standardabweichung von 0.016 Å und einem Korrelationskoeffizienten von 0.908. Gleichung 7 ist praktisch identisch zur einfachen HMO-Beziehung 5.

\* Die Berechnung wurde mit dem FORTRAN-Programm HUECKEL 2 von S. Wekherlin, Göttingen am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

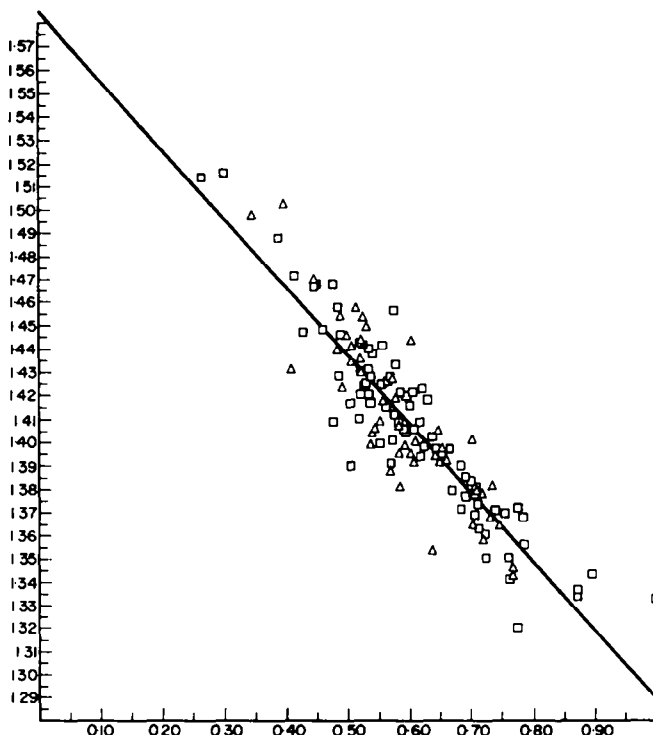


ABB 2. Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung (7) für HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen mit  $\omega$ -Technik (□ = alternierende KW,  $\Delta$  = nichtalternierende KW)

Die Standardabweichung und der Korrelationskoeffizient sind aber geringfügig verbessert. Auffallend ist, dass die Verschiebung der HMO-Bindungsordnungen beim Dimethylfulven (17) nicht in Richtung auf die PPP-SCF-Werte erfolgt, sondern entgegengesetzt. Beim Azulen (18) ist die Änderung jedoch auf die PPP-Werte zu.

**$\beta$ -Variation**

Eine weitere iterative Korrekturmöglichkeit für einfache HMO-Berechnungen geht auf Coulson<sup>26</sup> zurück. Die einfache HMO-Methode setzt alle Resonanzintegrale als gleich an ( $\beta_{rs} = \beta_0$ ) und erhält damit unterschiedliche Bindungsordnungen. Diese entsprechen nach Beziehung 2 oder 3 unterschiedlichen Bindungslängen. Nun zeigen die Resonanzintegrale  $\beta_{rs}$  eine Abstandsabhängigkeit, die nach Longuet-Higgins und Salem<sup>27</sup> durch Gleichung (8) dargestellt wird.

$$\beta_{rs} = \beta_0 \exp\left(\frac{1.39 - R_{rs}}{0.3106}\right) \tag{8}$$

Eine Kombination von (8) mit einer Bindungsordnung- Bindungslängenbeziehung, z. B. (9), bietet die Möglichkeit, iterativ

$$R_{rs} = 1.517 - \frac{0.180}{1 + 0.77 \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}}} \tag{9}$$

die Abstandsabhängigkeit der Resonanzintegrale zu berücksichtigen.

TABELLE 3. ABWEICHUNGEN DER BERECHNETEN VON DEN BEOBACHTETEN BINDUNGSLÄNGEN

Verbindung Nr <sup>a</sup>	rs <sup>a</sup>	R <sub>n</sub> exp <sup>a</sup>	$\sigma \cdot 10^{3a}$	$\Delta R_{nn}^{CF} \cdot 10^{3b}$	$\Delta R_{nn}^{HMO} \cdot 10^{3c}$	$\Delta R_{nn}^o \cdot 10^{3d}$	$\Delta R_{nn}^{\beta} \cdot 10^{3e}$
1	1-2	1.333	2	-8	-43	-43	-18
2	1-2	1.344	0.5	-8	-22	-23	-15
	2-3	1.467	1.3	3	-14	-14	1
3	1-2	1.337	2	0	-9	-9	-5
	2-3	1.458	2	9	-15	-15	3
	3-4	1.368	4	-23	-14	-14	-23
5	1-2	1.397	1	-3	-9	-9	-5
6	1-2	1.361	4	12	11	10	11
	2-3	1.421	3	-4	-14	-14	-5
	1-6	1.425	6	0	-3	-3	-2
	5-6	1.410	6	1	22	22	9
7	1-2	1.370	6	-5	-2	-2	-4
	2-3	1.421	6	7	-9	-9	4
	1-6	1.440	6	-4	-13	-13	-8
	5-6	1.428	6	-5	14	14	-4
	6-7	1.405	6	-3	2	1	-2
8	1-2	1.372	20	-7	-15	-15	-14
	2-3	1.390	14	42	46	46	50
	3-4	1.457	14	-27	-41	-41	-43
	4-5	1.381	14	-11	-4	-4	-2
	5-6	1.398	14	-1	4	3	9
	6-7	1.383	14	-9	-5	-5	-3
	7-8	1.405	14	16	6	6	7
	8-9	1.448	20	-1	1	1	0
	3-8	1.404	14	14	15	16	16
9	1-2	1.378	5	-3	-2	-2	-1
	2-3	1.409	5	5	-5	-6	1
	3-4	1.374	11	1	1	1	3
	4-5	1.391	5	28	26	26	26
	5-6	1.431	5	-28	-3	-3	-15
	6-7	1.446	7	-2	-5	-5	-7
	7-8	1.412	5	-22	4	4	-9
	8-9	1.430	5	9	1	1	4
	9-10	1.342	10	16	19	19	20
	5-10	1.443	5	-1	-11	-11	-8
	1-6	1.433	5	-14	-18	-18	-17
10	1-2	1.380	12	13	8	8	12
	2-3	1.420	13	-18	-10	-10	-15
	3-4	1.417	12	-4	20	20	5
	3-6	1.442	12	11	-11	-11	0
	4-5	1.417	12	23	10	10	12
	6-7	1.320	12	31	36	36	36
11	1-2	1.402	7	1	-4	-5	0
	2-3	1.377	6	9	5	4	8
	3-4	1.416	5	-9	-8	-9	-9
	4-5	1.415	6	-13	5	5	-5
	4-6	1.447	10	17	12	12	11

TABELLE 3— Fortsetzung

Verbindung Nr <sup>a</sup>	rs <sup>a</sup>	R <sub>rs</sub> exp <sup>a</sup>	$\sigma \cdot 10^{3a}$	$\Delta R_{rs}^{CF} \cdot 10^{3b}$	$\Delta R_{rs}^{HMO} \cdot 10^{3c}$	$\Delta R_{rs}^m \cdot 10^{3d}$	$\Delta R_{rs}^p \cdot 10^{3e}$
12	1-2	1.468	3.3	-12	-23	-23	-27
	2-3	1.409	3.6	9	4	4	6
	3-4	1.381	3.6	-5	-4	-4	-3
	4-5	1.394	3.4	22	9	9	16
	5-6	1.363	4.1	10	12	12	14
	6-7	1.428	3.5	-4	-10	-10	-11
	2-7	1.409	2.8	-9	36	36	7
	7-8	1.421	3.7	20	11	11	13
	8-9	1.369	3.7	-10	-6	-6	-5
	9-10	1.428	2.7	11	-1	-1	3
1-10	1.401	4.5	-16	15	15	2	
13	1-2	1.370	10	0	7	6	7
	2-3	1.418	8	3	-18	-18	-9
	3-4	1.397	7	-21	-2	-2	-9
	4-5	1.425	6	3	4	4	2
	5-6	1.424	6	-14	6	6	-4
	1-6	1.400	8	26	22	22	23
	4-7	1.471	5	6	-8	-8	-7
14		1.4210		-0.2	6.5	6.4	2.1
15	1-2	1.335	3	8	-7	-7	-2
	2-3	1.488	9	-23	-17	-17	-10
	3-4	1.357	5	-3	-3	-3	-15
	2-5	1.516	20	-39	-20	-20	-26
16	1-2	1.514	3	-20	-7	-6	-14
	2-3	1.372	2	8	12	12	12
	3-4	1.423	3	-12	-21	-21	-18
	4-5	1.385	4	-5	-3	-4	-2
	2-7	1.426	3	-8	-7	-8	-13
17	1-2	1.439	8	19	14	4	24
	2-3	1.346	10	13	10	13	2
	3-4	1.435	16	2	-3	1	17
	1-6	1.343	11	12	19	16	6
18	1-2	1.392	5	4	0	2	3
	2-3	1.400	4	5	10	6	6
	3-4	1.498	4	-17	-31	-15	-34
	4-5	1.391	4	10	21	15	18
	5-6	1.398	4	3	-9	-6	-6
	6-7	1.394	4	1	3	2	5
19	1-2	1.364	3		4	1	1
	2-3	1.458	2		-27	-24	-22
	3-8	1.382	3		35	30	27
	3-4	1.424	3		14	16	6
	4-5	1.395	2		23	18	20
	5-6	1.454	3		-16	-13	-23
	6-7	1.407	3		10	6	2
	7-8	1.401	2		-26	-23	-16
	6-9	1.444	2		-15	-13	-9

TABELLE 3—Fortsetzung

Verbindung Nr <sup>a</sup>	rs <sup>a</sup>	R <sub>n</sub> exp <sup>a</sup>	$\sigma \cdot 10^{3a}$	$\Delta R_n^{RCF} \cdot 10^{3b}$	$\Delta R_n^{HMO} \cdot 10^{3c}$	$\Delta R_n^e \cdot 10^{3d}$	$\Delta R_n^f \cdot 10^{3e}$
19	9-10	1.358	3		17	14	10
	10-11	1.427	3		-13	-11	1
20	1-2	1.393	4		-9	-3	1
	2-3	1.396	4		18	12	8
	3-4	1.470	4		-25	-16	-29
	5-6	1.436	4		-6	-5	-1
	6-7	1.358	4		15	14	10
	7-8	1.418	4		0	2	11
	8-9	1.368	4		4	1	0
	9-10	1.446	4		13	-8	-10
	4-10	1.399	4		22	11	9
21	1-2	1.382	6		-16	-14	-18
	2-3	1.454	6		-22	-23	-16
	3-4	1.354	5		45	43	35
	4-5	1.444	6		-39	-37	-29
	5-6	1.365	7		14	13	12
	6-7	1.450	6		22	-21	-23
	7-8	1.430	6		1	1	5
	7-13	1.406	4		21	19	8
	8-9	1.378	7		-5	-4	-10
	9-10	1.419	5		-3	-4	10
	10-11	1.379	6		-5	-3	-11
	11-12	1.399	7		30	28	37
	12-13	1.503	6		-42	-35	-46
	12-16	1.405	5		-9	-10	-18
	13-14	1.388	5		33	29	68
	3-14	1.431	5		29	34	-12
	14-15	1.404	4		22	20	9
15-16	1.409	7		14	17	14	
1-15	1.441	7		-5	-5	-2	

<sup>a</sup> Siehe Tabelle 2

<sup>b</sup> Berechnet mit Gleichung 12

<sup>c</sup> Berechnet mit Gleichung 5

<sup>d</sup> Berechnet mit Gleichung 11

<sup>e</sup> Berechnet mit Gleichung 7

In Tab. 2 und Abb. 3 sind die Bindungsordnungen der HMO-Berechnung mit  $\beta$ -Variation nach 6 Iterationen dargestellt.\* Es treten bis 3-fach grössere Änderungen der Bindungsordnungen als bei der  $\omega$ -Technik, auf, die alle in Richtung auf die PPP-SCF-Bindungsordnungen liegen.

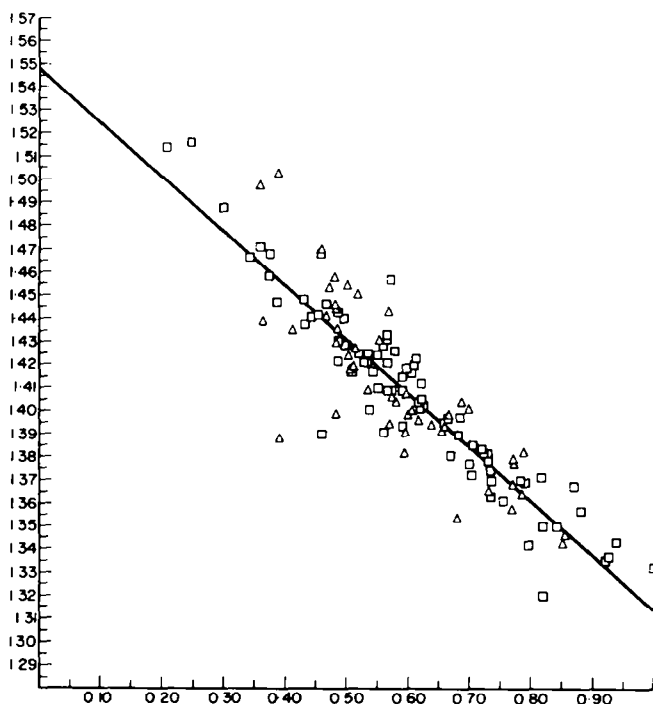


ABB 3. Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung für HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen mit  $\beta$ -Variation ( $\square$  = alternierende KW,  $\triangle$  = nichtalternierende KW)

Die Ausgleichsgerade (10) für 136 Werte

$$R_{rn}^{\omega}[\text{\AA}] = 1.548 - 0.233 p_{rn} \quad (10)$$

besitzt eine Standardabweichung von 0.016  $\text{\AA}$  und einen Korrelationskoeffizienten von 0.908.

#### PPP-SCF-Bindungsordnungen

In Tabelle 2 sind Literaturwerte von PPP-Bindungsordnungsberechnungen angegeben. Deren graphische Darstellung in Abb. 4 besitzt die Ausgleichsgerade (11)

$$R_{rn}^{\text{PPP}} = 1.531 - 0.205 p_{rn} \quad (11)$$

mit einer Standardabweichung von 0.014  $\text{\AA}$  und einem Korrelationskoeffizienten von 0.935 für 85 Werte. Diese Beziehung zeigt die kleinste Standardabweichung und den besten Korrelationskoeffizienten. Sie ist aber verschieden von der Geraden (4)

\* Siehe Anmerkung S. 10.

TABELLE 4. PPP-BINDUNGSORDNUNGEN NACH DEWAR<sup>28,29</sup> (A) UND SKANCKE<sup>12,30-32</sup> (B) UND DARAUSS  
BERECHNETE BINDUNGSABSTÄNDE

Verbindung	Bindung	$R_n$ exp. [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	PPP		ber $R_n$ mit Gl 12		$\Delta R_n \cdot 10^3$	
				A	B	A	B	A	B
2 Butadien	1-2	1.344	0.5	0.969 <sup>28</sup>	0.949 <sup>30</sup>	1.332	1.336	-12	-8
	2-3	1.467	1.3	0.246	0.295	1.481	1.470	14	3
15 3,4-Dimethylcyclobuten	1-2	1.335	3	0.955 <sup>28</sup>	0.912 <sup>31</sup>	1.335	1.343	0	8
	2-3	1.488	9	0.220	0.322	1.486	1.465	-2	-23
	3-4	1.357	5	0.939	0.861	1.339	1.354	-18	-3
	2-5	1.516	20	0.200	0.261	1.490	1.477	-26	-39
17 Dimethylfulven	1-2	1.439	8	0.251 <sup>28</sup>	0.355 <sup>31</sup>	1.479	1.458	40	19
	2-3	1.346	10	0.923	0.834	1.342	1.359	-4	13
	3-4	1.435	16	0.304	0.456	1.469	1.437	34	2
	1-6	1.343	11	0.934	0.856	1.340	1.355	-3	12
6 Naphthalin	1-2	1.361	4	0.789 <sup>29</sup>	0.766 <sup>30</sup>	1.369	1.373	8	12
	2-3	1.421	3	0.531	0.556	1.422	1.417	1	-4
	1-6	1.425	6	0.500	0.516	1.428	1.425	3	0
	5-6	1.410	6	0.609	0.584	1.406	1.411	4	1
7 Anthracen	1-2	1.370	6	0.812 <sup>29</sup>	0.809 <sup>12</sup>	1.362	1.365	-8	-5
	2-3	1.421	6	0.495	0.4976	1.430	1.428	9	7
	1-6	1.440	6	0.458	0.4586	1.439	1.431	-1	-4
	5-6	1.428	6	0.555	0.5223	1.417	1.423	-11	-5
6-7	1.405	6	0.657	0.6258	1.396	1.402	-9	-3	



<b>8 Phenanthren</b>	1-2	1-372	20	0-862 <sup>29</sup>	0-8050 <sup>32</sup>	1-354	1-365	-18	-7	
	2-3	1-390	14	0-398	0-4786	1-449	1-432	59	42	
	3-4	1-457	14	0-566	0-4925	1-415	1-430	-42	-27	
	4-5	1-381	14	0-740	0-7818	1-379	1-370	-2	-11	
	5-6	1-398	14	0-585 <sup>29</sup>	0-6501 <sup>32</sup>	1-411	1-397	13	-1	
	6-7	1-383	14	0-740	0-7625	1-379	1-374	-4	-9	
	7-8	1-403	14	0-561	0-5348	1-416	1-421	11	16	
	8-9	1-448	20	0-380	0-4087	1-453	1-447	5	-1	
	3-8	1-404	14	0-626	0-5500	1-403	1-418	-1	14	
	<b>12 Chrysen</b>	1-2	1-468	3-3	0-416 <sup>29</sup>	0-3622 <sup>32</sup>	1-446	1-456	-22	-12
		2-3	1-404	3-6	0-542	0-5484	1-420	1-418	11	9
		3-4	1-381	3-6	0-758	0-7553	1-376	1-376	-5	-5
		4-5	1-394	3-4	0-566	0-5605	1-415	1-416	21	22
		5-6	1-363	4-1	0-758	0-7686	1-375	1-373	12	10
6-7		1-428	3-5	0-536	0-5215	1-421	1-424	-7	-4	
2-7		1-409	2-8	0-621	0-6354	1-403	1-400	-6	-9	
7-8		1-421	3-7	0-434	0-4360	1-442	1-441	21	20	
8-9		1-369	3-7	0-831	0-8342	1-360	1-359	-9	-10	
9-10		1-428	2-7	0-452	0-4466	1-438	1-439	10	11	
1-10		1-401	4-5	0-686	0-7079	1-390	1-385	-11	-16	
<b>13 Perylen</b>		1-2	1-370	10	0-776 <sup>29</sup>	0-7815 <sup>32</sup>	1-372	1-370	2	0
		2-3	1-418	8	0-548	0-5339	1-418	1-421	0	3
		3-4	1-397	7	0-740	0-7517	1-379	1-376	-18	-21
	4-5	1-425	6	0-494	0-4978	1-430	1-428	5	3	
	5-6	1-424	6	0-603	0-5892	1-407	1-410	-17	-14	
	1-6	1-400	8	0-500	0-5077	1-429	1-426	29	26	
	4-7	1-471	5	0-289	0-2635	1-472	1-477	1	6	

durch die Referenzpunkte mit symmetriebedingten Bindungsordnungen, die daher weder für HMO- noch für PPP-Bindungsordnungen die beste Berechnungsmöglichkeit für Bindungslängen ist.

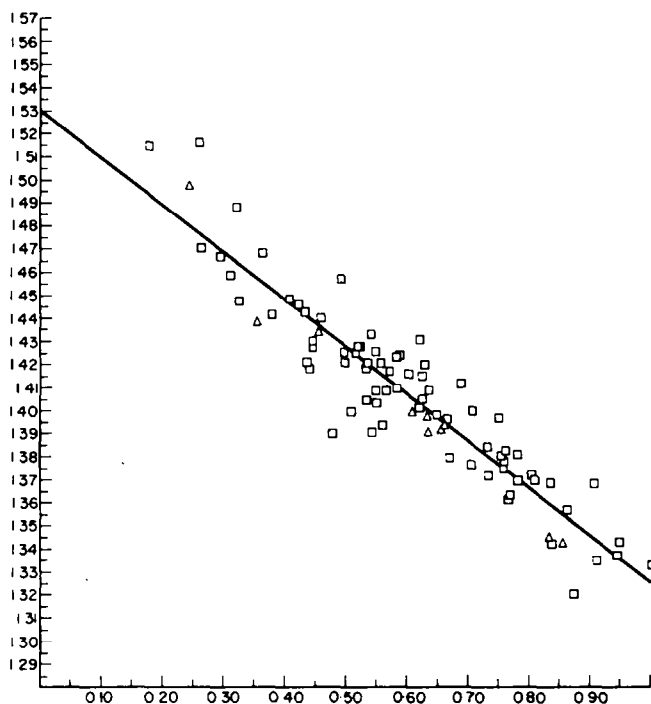


ABB 4. Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung (11) für PPP-SCF- $\pi$ -Bindungsordnungen  
 □ = alternierende KW,  $\Delta$  = nichtalternierende KW

### Vergleich der Beziehungen

In Tab. 3 sind die Abweichungen zwischen den nach Gleichung 11, 5, 10 und 7 berechneten und den beobachteten Bindungslängen zusammengestellt. Gleichung 11 für PPP-Bindungsordnungen erlaubt die Berechnung der Bindungsabstände mit der grössten Genauigkeit, besitzt aber den Nachteil, dass die PPP-SCF-Bindungsordnungen von der Wahl der empirischen Parameter abhängen. Dies zeigt ein Vergleich der Werte von Dewar<sup>28, 29</sup> und Skancke<sup>12, 30-32</sup> in Tab. 4, die mit unterschiedlicher Parametrisierung berechnet wurden.

Zwischen den Bindungsabständen, die aus beiden Sätzen mit Gleichung 11 berechnet wurden, traten Abweichungen bis zu 0.03 Å auf. Solche Abweichungen bei der Berechnung der Bindungsordnungen treten bei einfachen HMO-Berechnungen nicht auf, da dabei keine Unsicherheit in der Parameterwahl besteht. Hier ist die Bindungsordnung eindeutig definiert, so dass Gleichung 5 sehr nützlich ist.

Nur bei Äthylen, Butadien, Hexatrien und Azulen sind die HMO-Werte wesentlich schlechter als die PPP-Werte. Die anderen Verbindungen zeigen vergleichbare oder wie z.B. beim Benzo[c]phenanthren, Pyren, Triphenylen und 3,4-Dimethylencyclobuten sogar geringere mittlere Abweichungen.

Die  $\omega$ -Technik, führt bei den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen zu einer Verbesserung der mit Gleichung 5 berechneten HMO-Werte.

Die  $\beta$ -Variation mit Gleichung 11 führt zu Bindungsabständen, die zwischen den HMO-Werten nach Gleichung 5 und den PPP-Werten nach Gleichung 12 liegen. Die grössten Abweichungen mit 0.04 Å von beobachteten Bindungslängen treten beim Phenanthren (Bindungen 2-3 und 3-4) und beim 4-Methylpentaleno-[6. 6a. 1. 2-def-]heptalen (Bindungen 3-4, 4-5 und 12-13) auf. Die mittleren Abweichungen für die Bindungen der verschiedenen Verbindungen (s. Tab. 3) liegen meist unterhalb der Standardabweichungen (0.016 Å für Gleichung 5 mit  $\omega$ -Technik und 0.014 Å für PPP-Bindungsordnungen mit Gleichung 12). Somit erlauben Gleichungen 5 und 12 die Berechnung von Bindungsabständen mit einer Genauigkeit, die der experimentellen nahe kommt.

Zum Abschluss sei noch eine Bemerkung zum  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand angebracht. Für diese theoretische Grösse werden nach Beziehung 4, 11 und 12 unterschiedliche Werte erhalten (1.588 Å, 1.548 Å und 1.531 Å). Keiner dieser Werte stimmt mit dem abgeleiteten, wahrscheinlichen Einfachbindungsabstand von 1.504 Å<sup>12</sup> oder 1.517 Å<sup>11</sup> überein. Das ist jedoch ohne Bedeutung, denn der experimentell nicht zugängliche, d. h. in keiner Verbindung anzutreffende,  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Einfachbindungsabstand wird nur für die Coulson-Beziehung 2 benötigt. Der hier eingeschlagene Weg der Bestimmung einer Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei Gegenüberstellung einer theoretisch berechneten und der entsprechenden experimentell bestimmten Grösse kann zu physikalisch sinnlosen Extrapolationswerten führen. Diese ist z.B. von vielen HMO-Beziehungen bekannt, die nicht wie theoretisch zu erwarten durch den Koordinatenursprung gehen.<sup>8</sup> Gesichert sind die hier angegebenen Ausgleichsgeraden in dem beobachteten Bereich, d.h. zwischen  $p_{\pi} = 0.18$  und 1.00.

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

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. A* **169**, 413 (1939)
- <sup>2</sup> H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 2. Auflage; S. 196. Verlag Chemie, Weinheim (1960);  
P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Eine Einführung*, S. 11. Verlag Chemie, Weinheim (1964);  
C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Auflage; S. 165. Cornell University Press, London (1969)
- <sup>3</sup> M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959); **11**, 96 (1960)
- <sup>4</sup> M. G. Brown, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 694 (1959)
- <sup>5</sup> G. R. Somayajula, *J. Chem. Phys.* **31**, 919 (1959)
- <sup>6</sup> R. S. Mulliken, *Tetrahedron* **6**, 68 (1959)
- <sup>7</sup> B. Bak und L. Hansen-Nygaard, *J. Chem. Phys.* **33**, 418 (1957)
- <sup>8</sup> A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Calculations*. Wiley, New York (1961)
- <sup>9</sup> H. C. Longuet-Higgins und L. Salem, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959)
- <sup>10</sup> D. W. J. Cruickshank und R. A. Sparks, *Ibid.* **270** (1960)
- <sup>11</sup> C. A. Coulson und A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1310 (1961)
- <sup>12</sup> P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1671 (1964)
- <sup>13</sup> G. Binsch, E. Heilbronner und J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **11**, 305 (1966)
- <sup>14</sup> R. L. Miller, P. G. Lykos und H. N. Schmeising, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4623 (1962)

- <sup>15</sup> P. C. den Boer-Veenendaal und D. H. W. den Boer, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **6**, 354 (1966)
- <sup>16</sup> A. T. Amos, *Ibid.* **8**, 93 (1967)
- <sup>17</sup> G. V. Boyd und N. Singer, *Tetrahedron* **22**, 3383 (1966)
- <sup>18</sup> P. François und A. Julg, *Theor. chim. Acta, Berlin* **11**, 128 (1968)
- <sup>19</sup> J. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
- <sup>20</sup> R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **21**, 568 (1953)
- <sup>21</sup> R. G. Parr, *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. Benjamin, New York (1966)
- <sup>22</sup> D. W. J. Cruickshank und A. P. Robertson, *Acta Cryst., Kopenhagen* **6**, 698 (1953)
- <sup>23</sup> G. W. Wheland und D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **17**, 264 (1949)
- <sup>24</sup> A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4123 (1960)
- <sup>25</sup> A. Streitwieser, Jr. und P. M. Nair, *Tetrahedron* **5**, 149 (1959)
- <sup>26</sup> C. A. Coulson, R. Daudel und J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. A* **207**, 306 (1951)
- <sup>27</sup> H. C. Longuet-Higgins und L. Salem, *Ibid.* **A251**, 172 (1959)
- <sup>28</sup> N. C. Baird und M. J. S. Dewar, *Theor. Chim. Acta, Berlin* **9**, 1 (1967)
- <sup>29</sup> M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685 (1965)
- <sup>30</sup> B. Roos und P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **21**, 233 (1967)
- <sup>31</sup> A. Skancke und P. N. Skancke, *Ibid.* **22**, 175 (1965)
- <sup>32</sup> P. N. Skancke, *Ibid.* **19**, 401 (1965)