

# MO- $\pi$ -BINDUNGSORDNUNG-BINDUNGSLÄNGEN- BEZIEHUNGEN FÜR HETERO- $\pi$ -SYSTEME—VI<sup>1</sup>

## $\pi$ -SYSTEME MIT CS-BINDUNGEN

G. HÄFELINGER

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Received in Germany 17 September 1970; received in the UK for publication 22 September 1970)

**Zusammenfassung**—Für CS- $\pi$ -Bindungen werden aus HMO- $\pi$ -Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten mittels der zuvor aufgestellten linearen HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen und aus den entsprechenden experimentell mit einer Genauigkeit von mindestens 0.015 Å bestimmten Bindungsabständen folgende empirische Resonanzintegralparameter abgeleitet:

$$k_{C-s} = 0.43; k_{C-s} = 0.54$$

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde aus den mit diesen Parametern berechneten HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen und den experimentellen Bindungslängen die Ausgleichsgerade

$$R_{\pi}^{CS} [\text{Å}] = 1.804 - 0.234 p_{\pi}$$

mit einer Standardabweichung ( $\sigma$ ) von 0.021 Å und einem Korrelationskoeffizienten von 0.828 für 93 Punkte erhalten.

Für die anderen Typen von  $\pi$ -Bindungen in den hier behandelten Verbindungen (CC, CN, CO und NN) wurden ebenfalls die entsprechenden Bindungsordnung-Bindungslängen bestimmt und mit den zuvor erhaltenen verglichen.

Für NN-Bindungen wird eine neue Beziehung erhalten:

$$R_{\pi}^{NN} [\text{Å}] = 1.437 - 0.179 p_{\pi}$$

mit  $\sigma = 0.025$  Å und  $k = 0.902$  für 71 Werte.

**Abstract**—For CS- $\pi$ -bonds the following empirical resonance integral parameters have been derived using HMO  $\pi$ -bond-bond polarizabilities in combination with the previously obtained HMO  $\pi$ -bond order bond length relations and using experimental bond lengths, determined to within 0.015 Å:

$$k_{C-s} = 0.43; k_{C-s} = 0.54$$

An equation has been derived, by the linear least squares method, to represent the relationship between HMO  $\pi$ -bond orders calculated with these new parameters and experimental bond lengths:

$$R_{\pi}^{CS} [\text{Å}] = 1.804 - 0.234 p_{\pi}$$

with a standard deviation ( $\sigma$ ) of 0.021 Å and a correlation coefficient ( $k$ ) of 0.828 for 93 points.

For the other types of  $\pi$ -bonds in the compounds considered here (CC, CN, CO and NN) the corresponding bond order length relations have also been determined and compared with those obtained earlier. For NN-bonds a new relation

$$R_{\pi}^{NN} [\text{Å}] = 1.437 - 0.179 p_{\pi}$$

was obtained with  $\sigma = 0.025$  Å and  $k = 0.902$  for 71 points.

IN TABELLE 1 sind bisher veröffentlichte  $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für Verbindungen mit CS-Bindungen zusammengestellt. Die Werte unterscheiden sich recht wenig; auch nicht bei der Anwendung von HMO- oder

PPP- $\pi$ -Bindungsordnungen. Da beide Berechnungsmethoden jedoch unterschiedliche Bindungsordnungen für die gleichen experimentell bestimmten Bindungsabstände liefern, müssen je nach Berechnungsmethode unterschiedliche Bindungs-

TABELLE 1.  $\pi$ -BINDUNGSORDNUNG-BINDUNGLÄNGEN-BEZIEHUNGEN FÜR CS-BINDUNGEN

$$R_{rs}[\text{Å}] = S - Bp_{rs}(1)$$

$S[\text{Å}]$ $C_{s,p2}$ -S- Einfachbin- dungsabstand für $p = 0$	$D[\text{Å}]$ $C_{s,p2} = S_{s,p2}$ . Doppelbin- dungsabstand für $p = 10$	$B$ Steigung in Gl. (1)	Kurventyp	Methode*	Lit
1.81	1.65	0.16	linear	HMO	7
1.81	1.59	0.22	linear	HMO	8
1.82	1.61	—	nicht linear	HMO	9
1.82	1.56	0.26	linear	PPP	10
1.790	1.610	0.180	linear	PPP	11
1.773	1.593	0.18	linear	PPP	12
1.815	1.600	0.215	linear	PPP	13

\* Berechnungsmethoden: HMO = Berechnung nach dem einfachen Hückelverfahren<sup>14</sup> ohne Berücksichtigung der Überlappung und eines induktiven Hilfsparameters, PPP = halbempirische SCF-Berechnungen nach Pariser, Parr und Pople<sup>15-17</sup>

ordnung-Bindungslängen-Beziehungen gelten. Ausserdem basieren die Beziehungen der Tabelle 1 jeweils nur auf einer geringen Zahl von Testwerten.

In dieser Arbeit wurden experimentell mit einer Standardabweichung von weniger als 0.015 Å bestimmte CS-Bindungsabstände in Hetero- $\pi$ -Systemen zusammengestellt. Daraus wurde mit Hilfe der zuvor bestimmten linearen HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehungen<sup>1-6</sup> und entsprechenden Bindungs-Bindungspolarisierbarkeiten neue Resonanzintegralparameter  $k_{CS}$  für CS-Bindungen abgeleitet

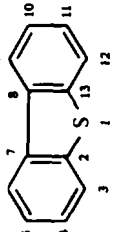
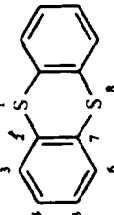
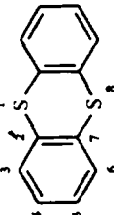
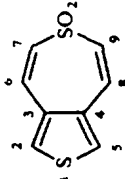
TABELLE 2. HMO-HETEROATOMPARAMETER FÜR CS-BINDUNGEN OHNE BERÜCKSICHTIGUNG EINER BETEILIGUNG VON  $d$ -ORBITALEN

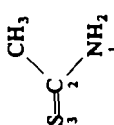
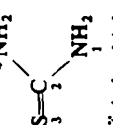
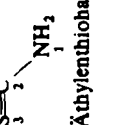
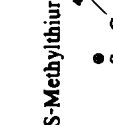
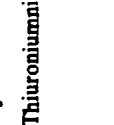
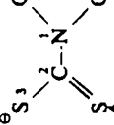
$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}(2); \beta_{XY} = k_{XY} \beta_{CC}(3)$$

$h_{\bar{s}}$	$h_{\bar{s}^-}$	$k_{C-S}$	$k_{C-s}$	Verbindungs-kategorie	Lit
	0.0		0.94	Thiophen-Analoga	24
0.0	0.0	1.2	0.6	allgemein	25
	-0.1		0.84	allgemein	26
	0.0		0.74	Thiophen-Analoga	27
	0.0		0.5	Thiofenole	28
0.5	1.0	0.6	0.6	Thioamide	29
0.5	1.0	0.9	0.7	allgemein	30, 31
	1.0		1.57	Thiophen-Analoga	21
0.5		0.4		Thioamide	32
	1.2		0.65	Dithiine	33
0.5	1.0	0.5	0.7	Thiocarbonsäuren	34



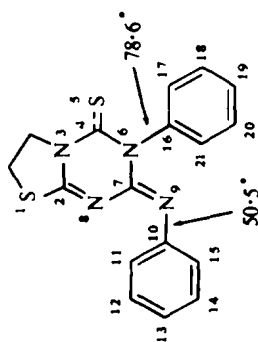
Fortsetzung TABELLE 3.

Nr	Verbindung	Bindung rs	Abstand $R_{rs}$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Meth* Lit	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_{rs}$				
						HMO**	HMO***	HMO†	Lit	PPP
5	 Dibenzothiophen	1-2	1.740	8	X	0.5343	0.3936	0.2319	0.312	III
		2-3	1.386	11		0.5720	0.6145	0.6558	0.638	
		3-4	1.384	11		0.7107	0.6883	0.6700	0.678	
		4-5	1.385	11		0.6131	0.6375	0.6523	0.646	
		5-6	1.370	11		0.7004	0.6914	0.6822	0.688	
		6-7	1.392	11		0.5916	0.6017	0.6123	0.608	
		2-7	1.409	11		0.5185	0.5714	0.6037	0.590	
		7-8	1.441	11		0.4633	0.4244	0.3891	0.404	
6	 Thianthren <sup>††</sup>	1-2	1.773	10	X	0.4607	0.3153	0.1814	0.412	III
		2-3	1.383	15		0.6162	0.6471	0.6588	0.629	
		3-4	1.373	15		0.6228	0.6529	0.7470	0.637	
		4-5	1.377	17		0.6733	0.6680	0.6651	0.668	
		2-7	1.379	15		0.5350	0.5942	0.6440	0.559	
7	 Thianthren <sup>††</sup>	1-2	1.759	15	X	0.4607	0.3153	0.1814	0.412	III
		2-3	1.393			0.6162	0.6471	0.6588	0.629	
		3-4	1.391			0.6228	0.6529	0.7470	0.637	
		4-5	1.382			0.6733	0.6680	0.6651	0.668	
		2-7	1.417			0.5350	0.5942	0.6440	0.559	
8	 Thieno [3,4-d] thiepin-6,6-dioxid <sup>†††</sup>	1-2	1.703	5	X	0.6332	0.5098	0.3389		
		2-3	1.374	6		0.6261	0.7032	0.7774		
		3-4	1.438	5		0.5125	0.4779	0.4201		
		4-5	1.377	6		0.6261	0.7032	0.7774		
		1-5	1.696	5		0.6332	0.5098	0.3389		
		3-6	1.451	6		0.4342	0.4181	0.4134		
		6-7	1.336	6		0.8922	0.9038	0.9065		
		4-8	1.448	6		0.4342	0.4181	0.4134		
8-9	1.328	6		0.8922	0.9038	0.9065				

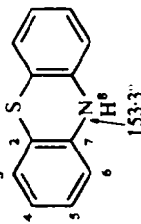
II. CS- und CN-Bindungen						
9	Thioacetamid <sup>1</sup> 	X	'	0.4047 0.9097	0.4994 0.8233	0.6452 0.6392
10	Thioharnstoff 	X	'	0.3947 0.8169	0.4569 0.7135	0.5521 0.4974
11	Äthylenthioharnstoff <sup>1</sup> 	X	'	0.3947 0.8169	0.4569 0.7135	0.5521 0.4974
12	Trimethylenthioharnstoff <sup>1</sup> 	X	'	0.3947 0.8169	0.4569 0.7135	0.5521 0.4974
13	S-Methylthiuronium-p-chlorbenzoat <sup>1</sup> 	X	"	0.5135 0.5785 0.5135	0.5135 0.5785 0.5135	0.5845 0.3596 0.5845
14	Thiuroniumnitrat	X	"	0.5135 0.5785 0.5135	0.5135 0.5785 0.5135	0.5845 0.3596 0.5845
15	S-Methylthiuroniumsulfat <sup>1</sup>	X	"	0.5135 0.5785 0.5135	0.5135 0.5785 0.5135	0.5845 0.3596 0.5845
16	N,N-Diäthylthiocarbamat <sup>1</sup> 	X	"	0.3410 0.6637 0.6637	0.4122 0.6293 0.6293	0.5669 0.5321 0.5321

Fortsetzung TABELLE 3.

Nr	Verbindung	Bindung rs	Abstand $R_{rs}$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]		Meth* Lit	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_n$		HMO Lit	PPP Lit	Lit
				$\sigma$	$\pi$		HMO**	HMO**			
17	Dithiooxamid 	1-2	1.323	7		X	0.3672	0.4603	0.5677		
		2-3	1.649	5				0.8416	0.7882	0.6381	
		2-4	1.537	14				0.3811	0.3297	0.3850	
18	N-Benzyl-4-methylthiazoliumbromid <sup>†</sup> 	1-2	1.671	4		X	0.7645	0.6467	0.4884		
		2-3	1.308	5			0.4910	0.5822	0.6520		
		3-4	1.398	5			0.4673	0.4413	0.4040		
		4-5	1.334	6			0.7784	0.8237	0.8767		
		1-5	1.712	5			0.5591	0.4635	0.3161		
19	Thiaminhydrochlorid <sup>†</sup> 	1-2	1.667	6		X	0.7645	0.6467	0.4884		
		2-3	1.332	7			0.4910	0.5822	0.6520		
		3-4	1.401	7			0.4673	0.4413	0.4040		
		4-5	1.349	7			0.7784	0.8237	0.8767		
		1-5	1.718	6			0.5591	0.4635	0.3161		
20	Tetracyano-1,4-thiadien 	1-2	1.755	3		X	0.5958	0.3380	0.2190		
		2-3	1.344	5			0.3927	0.6840	0.7599		
		6-7	1.432	12			0.5814	0.4661	0.4543		
		7-8	1.150	7			1.6217	1.7403	1.8247		
21	2,4-Dithiouracil 	1-2	1.684	6		X	0.8024	0.7006	0.4837	0.825	MA
		2-3	1.358	7			0.3608	0.4211	0.4956	0.355	
		3-4	1.406	7			0.3832	0.4420	0.5320	0.371	
		4-5	1.645	6			0.8213	0.7187	0.5022	0.844	
		4-6	1.342	8			0.3817	0.4401	0.5316	0.365	
		6-7	1.360	8			0.4384	0.4693	0.5120	0.465	
		7-8	1.365	9			0.8039	0.7816	0.7226	0.808	
		2-8	1.414	8			0.4524	0.4957	0.5977	0.423	

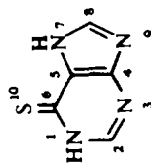
22 2-Phenylimino-3-pher. 1-4-thioxothiazolo [3,2-a] tetrahydro-s-triazin<sup>†</sup>

1-2	1.733	11	X	0.7381	0.5035	0.3016
2-3	1.370	15		0.3978	0.4711	0.4992
3-4	1.395	15		0.3787	0.4274	0.5112
4-5	1.659	11		0.8315	0.7346	0.5261
4-6	1.323	15		0.3708	0.4344	0.5308
6-7	1.440	15		0.4200	0.4278	0.4253
7-8	1.354	15		0.5464	0.5146	0.5003
7-9	1.294	15		0.5018	0.6044	0.6754
7-10	1.239	15		0.6270	0.6511	0.6619
9-10	1.432	15		0.2618	0.2588	0.2586
10-11	1.410	16		0.6427	0.6435	0.6436
11-12	1.386	16		0.6719	0.6716	0.6716
12-13	1.365	16		0.6631	0.6633	0.6634
13-14	1.378	16		0.6631	0.6633	0.6634
14-15	1.400	16		0.6719	0.6716	0.6716
10-15	1.352	16		0.6427	0.6435	0.6436
6-16	1.436	15		0.0678	0.0661	0.0660
16-17	1.392	16		0.6650	0.6651	0.6651
17-18	1.380	16		0.6670	0.6670	0.6670
18-19	1.412	16		0.6664	0.6665	0.6665
19-20	1.424	16		0.6664	0.6665	0.6665
20-21	1.382	16		0.6670	0.6670	0.6670
16-21	1.375	16		0.6650	0.6651	0.6651

23 Phenothiazin<sup>14</sup>

1-2	1.770	3	X	0.4567	0.3108	0.1642
7-8	1.406	2		0.3311	0.3346	0.3485
2-3	}	15		0.6048	0.6505	0.6709
3-4				0.6508	0.6497	0.6559
4-5				0.6707	0.6695	0.6634
5-6				0.6225	0.6514	0.6692
6-7				0.6617	0.6428	0.6267
2-7	mittel		0.5568	0.5888	0.6113	

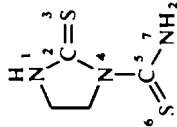
24 6-Mercapto-purin-monohydrat



1-2	1.350	2	X	0.5167	0.5184	0.5297
2-3	1.307			0.7411	0.7390	0.7300
3-4	1.364			0.4043	0.4324	0.4709
4-5	1.397			0.6459	0.6272	0.5820
5-6	1.396			0.4371	0.4778	0.5728
1-6	1.384			0.3720	0.4369	0.5150
5-7	1.370			0.4361	0.4246	0.4115
7-8	1.346			0.5594	0.5693	0.5725
8-9	1.326			0.6886	0.6875	0.6843
4-9	1.363			0.5253	0.5265	0.5301
6-10	1.676			0.7950	0.6881	0.4636

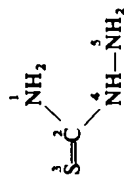
Fortsetzung TABELLE 3.

Nr	Verbindung	Bindung rs	Abstand $R_m$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Meth* Lit	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_n$			Lit
						HMO**	HMO***	HMO+	
25	6-Mercapto-purin-monohydrat	1-2	1.361	1.3	X	0.5167	0.5180	0.5297	
		2-3	1.313	1.6		0.7411	0.7390	0.7300	
		3-4	1.364	1.3		0.4043	0.4324	0.4709	
		4-5	1.397	1.1		0.6459	0.6272	0.5820	
		5-6	1.408	1.4		0.4371	0.4778	0.5728	
		1-6	1.375	1.3		0.3720	0.4369	0.5150	
		5-7	1.376	1.4		0.4361	0.4246	0.4115	
		7-8	1.355	1.5		0.5594	0.5693	0.5725	
		8-9	1.336	1.4		0.6886	0.6875	0.6843	
		4-9	1.370	1.4		0.5253	0.5265	0.5301	
26	1-Thiocarbonylimidazolidinthon-2 <sup>1</sup>	6-10	1.683	0.9		0.7950	0.6881	0.4636	
		1-2	1.306	6	X	0.3917	0.4602	0.5662	
		2-3	1.673	4		0.8222	0.7275	0.5261	
		2-4	1.408	5		0.3787	0.4211	0.4872	
		4-5	1.378	5		0.3787	0.4211	0.4872	
		5-6	1.686	4		0.8222	0.7275	0.5261	
		5-7	1.310	5		0.3917	0.4602	0.5662	
		1-2	1.331	5	X	0.3889	0.4465	0.5296	
		2-3	1.713	5		0.8002	0.6944	0.4733	
		2-4	1.334	5		0.4205	0.4862	0.5886	
27	III. CS-, CN- und NN-Abstände Thiosemicarbazid	4-5	1.415	6		0.0427	0.0540	0.0820	
		1-2	1.313	6	X	0.3889	0.4465	0.5296	
		2-3	1.685	5		0.8002	0.6944	0.4733	
		2-4	1.337	6		0.4205	0.4862	0.5886	
		4-5	1.399	6		0.0427	0.0540	0.0820	
		1-2	1.313	6	X	0.3889	0.4465	0.5296	
		2-3	1.685	5		0.8002	0.6944	0.4733	
		2-4	1.337	6		0.4205	0.4862	0.5886	
		4-5	1.399	6		0.0427	0.0540	0.0820	
		28	Thiosemicarbazid	1-2	1.313	6	X	0.3889	0.4465
2-3	1.685			5		0.8002	0.6944	0.4733	
2-4	1.337			6		0.4205	0.4862	0.5886	
4-5	1.399			6		0.0427	0.0540	0.0820	
1-2	1.313			6	X	0.3889	0.4465	0.5296	
2-3	1.685			5		0.8002	0.6944	0.4733	
2-4	1.337			6		0.4205	0.4862	0.5886	
4-5	1.399			6		0.0427	0.0540	0.0820	
1-2	1.313			6	X	0.3889	0.4465	0.5296	
2-3	1.685			5		0.8002	0.6944	0.4733	



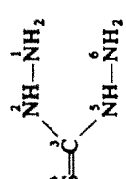
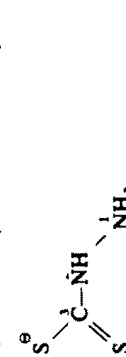
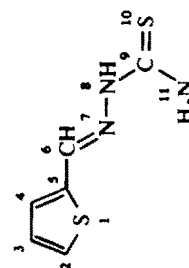
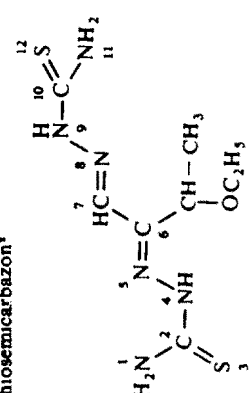
III. CS-, CN- und NN-Abstände

Thiosemicarbazid



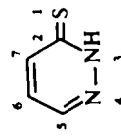
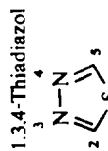
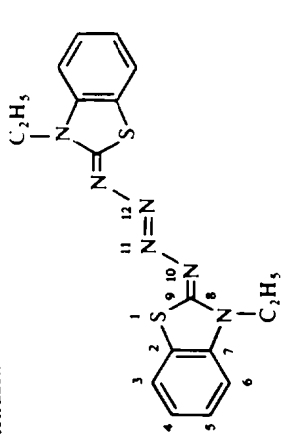
Thiosemicarbazid



29	Thiocarbohydrazid		1-2 2-3 3-4 3-5 5-6	1.404 1.335 1.724 1.315 1.407	9 9 10 11 14	X	"	0.0416 0.4143 0.7846 0.4143 0.0416	0.0520 0.4751 0.6769 0.4751 0.0520	0.0768 0.5657 0.4527 0.5657 0.0768
30	Hydraziniumhydrazindithiocarboxylat		1-2 2-3 3-4 3-5	1.414 1.330 1.695 1.723	9 8 6 6	X	"	0.0323 0.3620 0.6550 0.6550	0.0446 0.4382 0.6167 0.6167	0.0959 0.6085 0.5016 0.5016
31	2-Formylthiophenthiosemicarbazon		1-2 2-3 3-4 4-5 1-5 5-6 6-7 7-8 8-9 9-10 9-11	1.707 1.347 1.419 1.377 1.722 1.436 1.286 1.374 1.345 1.695 1.316	4 5 5 5 3 4 4 4 4 4 4	X	"	0.6718 0.6400 0.6711 0.5862 0.5426 0.4816 0.7949 0.2161 0.4013 0.8115 0.3900	0.5332 0.7289 0.6134 0.6694 0.4416 0.4679 0.8058 0.2279 0.4580 0.7095 0.4524	0.3338 0.8159 0.5372 0.7301 0.2939 0.4928 0.7640 0.4505 0.5267 0.4970 0.5354
32	2-Keto-3-äthoxybutyraldehydbis-thiosemicarbazon <sup>1</sup>		1-2 2-3 2-4 4-5 5-6 6-7 7-8 8-9 9-10 10-11 10-12	1.305 1.687 1.359 1.371 1.294 1.447 1.285 1.371 1.351 1.310 1.692	4 4 4 6 6 7 7 7 7 7 7	X	//	0.3894 0.8147 0.3980 0.2926 0.8232 0.4472 0.8232 0.2926 0.3980 0.3894 0.8147	0.4541 0.7153 0.4496 0.2826 0.8355 0.4341 0.8355 0.2826 0.4496 0.4541 0.7153	0.5377 0.5003 0.5219 0.4603 0.7623 0.4969 0.7623 0.4603 0.5219 0.5377 0.5003

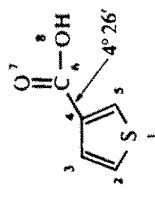
Fortsetzung TABELLE 3.

Nr	Verbindung	Bindung rs	Standard- Abstand $R_{12}$ [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Meth* Lit	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_{\pi}$			Lit	
						HMO**	HMO***	HMO†		
33	1,4-Bis-(N-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazolyden-2)- tetrazen†	1-2	1.759	3	X	0.4743	0.3552	0.2086		
		2-3	1.396	5		0.5927	0.6275	0.6595		
		3-4	1.382	6		0.6914	0.6770	0.6665		
		4-5	1.406	6		0.6377	0.6504	0.6573		
		5-6	1.379	5		0.6780	0.6779	0.6765		
		6-7	1.398	5		0.6219	0.6215	0.6229		
		2-7	1.405	4		0.5580	0.5912	0.6136		
		7-8	1.390	4		0.3813	0.3658	0.3510		
		8-9	1.371	4		0.4423	0.4812	0.5010		
		1-9	1.759	3		0.6311	0.4770	0.2978		
		9-10	1.302	4		0.5437	0.6312	0.7066		
		10-11	1.400	4		0.3137	0.3075	0.3059		
11-12	1.257	4		0.7722	0.8913	0.9051				
34	1,3,4-Thiadiazol	1-2	1.7205	1.8	MW <sup>14</sup>	0.6536	0.5419	0.3889	0.464	0.3392 <sup>11)</sup>
		2-3	1.3024	2.3		0.6808	0.7539	0.8198	0.787	0.8902
		3-4	1.3714	0.4		0.5045	0.4708	0.4296	0.526	0.3099
35	2H-Pyridazthion-3	1-2	1.698	6	X	0.7471	0.6337	0.4050		
		2-3	1.379	7		0.4024	0.4691	0.5461		
		3-4	1.346	7		0.5469	0.5684	0.6008		
		4-5	1.301	9		0.7333	0.7173	0.6913		
		5-6	1.449	10		0.5439	0.5769	0.6146		
		6-7	1.398	10		0.7696	0.7430	0.6979		
2-7	1.417	9		0.4823	0.5265	0.6164				

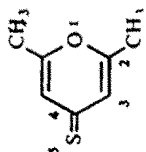
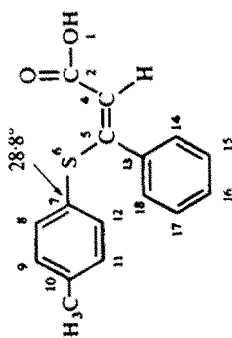


36	Dehydrotithizon		1-2 2-3 3-4 4-5 4-7 7-8 8-9 9-10 10-11 11-12 7-12	1.687 1.360 1.318 1.313 1.443 1.393 1.374 1.366 1.387 1.384 1.371	5	X	"	0.5709 0.5524 0.6752 0.5189 0.2678 0.6392 0.6728 0.6622 0.6592 0.6728 0.6392	0.6982 0.4838 0.7155 0.4790 0.2764 0.6312 0.6757 0.6592 0.6592 0.6757 0.6312	0.5047 0.5807 0.6494 0.5240 0.2764 0.6349 0.6745 0.6603 0.6603 0.6745 0.6349
37	2-p-Methoxyphenyl-3,4-dibenzyl-1,3,4-thiazolidin- thion-5 <sup>t</sup>		1-2 2-3 3-4 3-5	1.420 1.355 1.777 1.650	7-10	X	"	0.0373 0.3825 0.5726 0.7157	0.0564 0.4892 0.4378 0.7034	0.1114 0.6567 0.3171 0.5498
38	4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol		1-2 2-3 3-4 4-5 5-6 2-6 6-7 5-8 8-9	1.681 1.319 1.406 1.299 1.373 1.370 1.394 1.373 1.398	4	X	"	0.7721 0.4289 0.1862 0.6886 0.4543 0.4080 0.0806 0.4538 0.0479	0.6006 0.5245 0.3611 0.7047 0.4499 0.4793 0.0919 0.3967 0.0385	0.3693 0.6055 0.4195 0.6857 0.4750 0.5444 0.1133 0.4011 0.0391
39	3-Hydrazino-5-thio-1,2,4-triazol		1-2 2-3 3-4 4-5 5-6 2-6 5-7 7-8	1.74 1.28 1.40 1.32 1.37 1.35 1.37 1.40	10 13 13 13 13 13 13 13	X	"	0.5794 0.5060 0.3699 0.6796 0.5330 0.5517 0.3741 0.0339	0.3797 0.5713 0.4105 0.6747 0.5395 0.6144 0.3733 0.0338	0.2103 0.6031 0.4424 0.6668 0.5504 0.6454 0.3734 0.0337



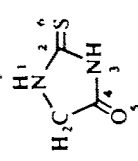
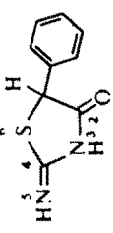
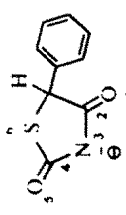
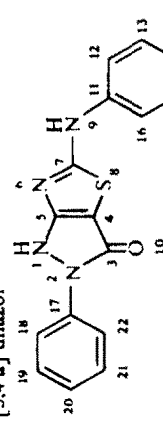
44 Thiophen-3-carbonsäure<sup>111</sup>

1-2	1.699	6	X	"	0.5997	0.4885	0.3294
2-3	1.508††	8			0.7081	0.7806	0.8525
3-4	1.437††	8			0.5712	0.5290	0.4681
4-5	1.406	8			0.6106	0.7013	0.7821
1-5	1.708	4			0.6716	0.5413	0.3739
4-6	1.474	8			0.3874	0.3636	0.3461
6-7	1.235	8			0.7738	0.7851	0.7923
6-8	1.332	8			0.3586	0.3628	0.3651
1-2	1.375	15	X	"	0.3953	0.4380	0.4797
2-3	1.345				0.8258	0.7908	0.7373
3-4	1.415				0.4502	0.5020	0.5895
4-5	1.660				0.7583	0.6474	0.4227

45 2,6-Dimethylpyranthion-4<sup>1</sup>46 *trans*-3-*p*-Tolylthiozimsäure<sup>1</sup>

1-2	1.329	9	X	"	0.3343	0.3491	0.3559
2-3	1.214	8			0.7143	0.7520	0.7707
2-4	1.436	10			0.5139	0.4447	0.4043
4-5	1.359	9			0.6202	0.7486	0.8168
5-6	1.738	6			0.6386	0.4331	0.2482
6-7	1.764	7			0.3946	0.2971	0.1657
7-8	1.379	10			0.6114	0.6356	0.6574
8-9	1.385	11			0.6806	0.6735	0.6687
9-10	1.366	11			0.6558	0.6619	0.6653
10-11	1.390	11			0.6558	0.6619	0.6653
11-12	1.375	9			0.6806	0.6735	0.6687
7-12	1.381	10			0.6114	0.6356	0.6574
5-13	1.467	9			0.3568	0.3652	0.3868
13-14	1.374	9			0.6221	0.6198	0.6144
14-15	1.355	10			0.6761	0.6768	0.6781
15-16	1.380	11			0.6603	0.6598	0.6588
16-17	1.384	10			0.6603	0.6598	0.6588
17-18	1.362	9			0.6761	0.6768	0.6781
13-18	1.390	9			0.6221	0.6198	0.6144

Fortsetzung TABELLE 3.

Nr	Verbindung	Bindung rs	Standard- Abstand $R_s$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma \cdot 10^{-3}$ [Å]	Meth* L t	$\pi$ -Bindungsordnungen $P_{\pi}$			Lit	
						HMO**	HMO***	HMO†		
47	V. CS-, CO- und CN-Abstände 2-Thiohydantoin <sup>f</sup> 	1-2	1.322	3	X	0.3935	0.4616	0.5636		
		2-3	1.393				0.3664	0.4176	0.5016	
		3-4	1.349				0.4373	0.4244	0.4096	
		4-5	1.225				0.8317	0.8394	0.8462	
		2-6	1.642				0.8303	0.7297	0.5182	
48	2-Imino-5-phenyl-4-thiazolidinon-4 <sup>l</sup> 	1-2	1.225	4	X	0.8333	0.8409	0.8428		
		2-3	1.353	6			0.4349	0.4218	0.4173	
		3-4	1.325	5			0.3748	0.4292	0.4592	
		4-5	1.309	6			0.6934	0.7091	0.7768	
		4-6	1.754	6			0.5922	0.4684	0.2739	
49	Phenylthiazolidindion-2,4 <sup>h</sup> 	1-2	1.256	13	X	0.8342	0.8395	0.8409		
		2-3	1.322	12			0.4351	0.4256	0.4230	
		3-4	1.338	14			0.3548	0.3885	0.4108	
		4-5	1.226	11			0.6835	0.7662	0.8175	
		4-6	1.776	11			0.6041	0.4142	0.2384	
50	VI. CS-, CO-, CN- und NN-Abstände 5-Anilino-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazolo- [3,4- <i>b</i> ]thiazol 	1-2	1.416	3	X	0.1406	0.1492	0.1021		
		2-3	1.401				0.4293	0.4283	0.4070	
		3-4	1.418				0.4516	0.4655	0.4767	
		4-5	1.358				0.6161	0.6567	0.6807	
		1-5	1.368				0.3884	0.4174	0.4281	
		5-6	1.360				0.5465	0.5098	0.4839	
		6-7	1.326				0.5494	0.6216	0.6680	
		7-8	1.762				0.6868	0.5311	0.3447	

4-8	1.728	0.4570	0.3387	0.1943
7-9	1.347	0.3403	0.4177	0.4912
3-10	1.238	0.6988	0.6903	0.7043
9-11	1.412	0.3615	0.3498	0.3455
11-12	1.385	0.6167	0.6215	0.6231
12-13	1.376	0.6777	0.6762	0.6757
13-14	1.383	0.6589	0.6603	0.6607
14-15	1.367	0.6589	0.6603	0.6607
15-16	1.390	0.6777	0.6762	0.6757
11-16	1.385	0.6167	0.6215	0.6231
2-17	1.415	0.3495	0.3491	0.3450
17-18	1.393	0.6212	0.6214	0.6235
18-19	1.379	0.6763	0.6762	0.6756
19-20	1.384	0.6602	0.6603	0.6608
20-21	1.381	0.6602	0.6603	0.6608
21-22	1.384	0.6763	0.6762	0.6756
17-22	1.389	0.6212	0.6214	0.6235

\* Strukturbestimmungsmethoden: MW = Mikrowellenspektroskopie, X = dreidimensionale Röntgenstrukturbestimmung, ED = Elektronenbeugung

\*\* Einfache HMO-Berechnung ohne Berücksichtigung der Überlappungsintegrale oder eines induktiven Hilfsparameters mit den Parametern (4) und Tabelle 4 (Verdrillungen um einen Winkel  $\Theta$  um eine Bindung wurden durch die Beziehung  ${}^4\beta_H = \beta_O \cos \Theta$  berücksichtigt).

\*\*\* HMO-Berechnung mit den Parametern (5) und Tabelle 4.

† HMO-Berechnung mit den Parametern der Tabelle 4 und den neuen Resonanzintegralparametern (22).

§ Alkylsubstituenten bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

§§ Als planar angenommen

§§§ SO<sub>2</sub>-Gruppe nicht berücksichtigt

†† Hier muss ein Fehler in der Angabe der Bindungsabstände vorliegen

#### LITERATUR

- B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, *J. Molecular Spectroscopy* **7**, 58 (1961)
- H. Buzlaß, K. Harlike und R. Salamon, *Chem. Ber.* **103**, 156 (1970)
- E. G. Cox, R. J. J. Gillot und G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **2**, 356 (1949)
- A. Almenningen, O. Bastiansen und P. Svendsas, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1671 (1958)
- R. M. Schaffrin und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, 1561 (1970)

- <sup>1</sup> J. I. Rowe und B. Post, *Acta Cryst.* **11**, 372 (1958)  
<sup>2</sup> H. Lynton und E. G. Cox, *J. Chem. Soc.*, 4886 (1956)  
<sup>3</sup> T. D. Sakore, R. H. Schlessinger und H. M. Sobell, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3995 (1969)  
<sup>4</sup> M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, 997 (1960)  
<sup>5</sup> M. R. Truter, *Acta Cryst.* **22**, 556 (1967)  
<sup>6</sup> P. J. Wheatley, *Ibid.* **6**, 369 (1953)  
<sup>7</sup> H. W. Dias und M. R. Truter, *Ibid.* **17**, 937 (1964)  
<sup>8</sup> O. Kennard und J. Walker, *J. Chem. Soc.*, 5513 (1963)  
<sup>9</sup> D. Feil und W. Song Loong, *Acta Cryst.* **B24**, 1334 (1968)  
<sup>10</sup> C. H. Stam, *Ibid.* **15**, 317 (1962)  
<sup>11</sup> M. Colapietro, A. Domenicano und A. Vacigo, *Chem. Commun.*, 572 (1968)  
<sup>12</sup> P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 396 (1965)  
<sup>13</sup> L. Power, J. Pletcher und M. Sax, *Acta Cryst.* **B26**, 143 (1970)  
<sup>14</sup> J. Kraut und H. J. Reed, *Ibid.* **15**, 747 (1962)  
<sup>15</sup> W. A. Dollase, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 979 (1965)  
<sup>16</sup> E. Shefter und H. G. Mautner, *Ibid.* **89**, 1249 (1967)  
<sup>17</sup> J. Karle, J. Flippen und I. L. Karle, *Z. Kristallogr.* **125**, 201 (1967)  
<sup>18</sup> J. D. Bell, J. F. Blout, O. V. Briscoe und H. C. Freeman, *Chem. Commun.*, 1656 (1968)  
<sup>19</sup> E. Sletten, J. Sletten und L. H. Jensen, *Acta Cryst.* **B25**, 1330 (1961)  
<sup>20</sup> M. Brown, *Ibid.* **B25**, 1338 (1969)  
<sup>21</sup> G. Valle, G. Cojazzi, V. Busetti und M. Marni, *Ibid.* **B26**, 468 (1970)  
<sup>22</sup> F. Hansen und R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1359 (1969)  
<sup>23</sup> P. Domiano, G. Gasparri, M. Nardelli und P. Sgarabotto, *Acta Cryst.* **B25**, 343 (1969)  
<sup>24</sup> A. Braibanti, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *Ibid.* **B25**, 2286 (1969)  
<sup>25</sup> A. Braibanti, A. Manoti Lanfredi und A. Tiripicchio, *Ibid.* **B25**, 93 (1969)  
<sup>26</sup> M. Mathew und G. J. Palenik, *Chem. Commun.*, 1086 (1969)  
<sup>27</sup> E. J. Gabe, M. R. Taylor, J. P. Glusker, J. A. Minkin und A. L. Patterson, *Acta Cryst.* **B25**, 1620 (1969)  
<sup>28</sup> R. Allmann, *Ibid.* **22**, 246 (1967)  
<sup>29</sup> B. Bak, L. Nygaard, G. J. Pedersen und J. Rastrup-Andersen, *J. Molecular Spectroscopy* **19**, 283 (1966)  
<sup>30</sup> C. H. Carlisle und M. B. Hossain, *Acta Cryst.* **21**, 249 (1966)  
<sup>31</sup> Y. Kushi und Q. Fernando, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1965 (1970)  
<sup>32</sup> I. L. Karle und J. Karle, *Acta Cryst.* **19**, 92 (1968)  
<sup>33</sup> N. W. Isaacs und C. H. L. Kennard, *Chem. Commun.*, 631 (1970)  
<sup>34</sup> M. E. Senko und D. H. Templeton, *Acta Cryst.* **11**, 808 (1958)



- <sup>95</sup> B. Krebs and D. F. Koenig, *Ibid.* **B25**, 1022 (1969)
- <sup>96</sup> J. A. Kapecki, J. E. Baldwin and I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5800 (1968)
- <sup>97</sup> T. R. Lynch, I. P. Mellor, S. C. Nyburg and P. Yates, *Tetrahedron Letters*, 373 (1967)
- <sup>98</sup> M. Nardelli, G. Fava and G. Giraldi, *Acta Cryst.* **15**, 737 (1962)
- <sup>99</sup> P. Hudson and J. H. Robertson, *Ibid.* **17**, 1497 (1964)
- <sup>100</sup> J. Toussant, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **65**, 213 (1956)
- <sup>101</sup> F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A*, 1843 (1970)
- <sup>102</sup> L. A. Walker, K. Foling, L. L. Merritt, Jr., *Acta Cryst.* **B25**, 88 (1969)
- <sup>103</sup> L. A. Platas and J. M. Stewart, *Chem. Commun.*, 811 (1969)
- <sup>104</sup> B. W. Mathews, *Acta Cryst.* **17**, 1413 (1964)
- <sup>105</sup> D. L. Smith, *Ibid.* **B25**, 625 (1969)
- <sup>106</sup> F. L. Pilar and J. R. Morris, *J. Chem. Phys.* **34**, 389 (1961)
- <sup>107</sup> A. Julg, M. Bonnet and Y. Ozias, *Theor. Chim. Acta* **17**, 49 (1970)
- <sup>108</sup> A. Skancke and P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **24**, 23 (1970)
- <sup>109</sup> D. S. Sappanfield and M. Kreevoy, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 157 (1963)
- <sup>110</sup> A. J. H. Wächters and D. W. Davies, *Ibid.* **20**, 2841 (1964)
- <sup>111</sup> O. Mårtensson and Y. Öhrn, Preprint QB.21, Quantum Chemistry Group, Uppsala (1964)
- <sup>112</sup> N. Trinajstić, *Tetrahedron Letters*, 1529 (1968)
- <sup>113</sup> A. K. Chandra, *Tetrahedron* **19**, 471 (1963)
- <sup>114</sup> L. Carlsson and J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1655 (1968)
- <sup>115</sup> H. G. Mauther and G. Bergson, *Ibid.* **17**, 1694 (1963)
- <sup>116</sup> R. Zahradník and J. Koutecký, *Coll. Czech. Commun.* **26**, 156 (1961)
- <sup>117</sup> P. Markov and P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2051 (1968)
- <sup>118</sup> A. Müller, B. Krebs and R. Ahlrichs, *Z. Naturforsch.* **21b**, 389 (1966)
- <sup>119</sup> R. Zahradník, C. Párkányi, V. Horák and J. Koutecký, *Coll. Czech. Commun.* **28**, 776 (1963)

und eine neue lineare HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung für CS-Bindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Konsistenz der neu ermittelten CS-Parameter mit den zuvor erhaltenen<sup>1,3,4,6</sup> wurde durch Bestimmung der Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für die CC-, CN-, CO- und NN-Bindungen in den CS-Hetero- $\pi$ -Systemen kontrolliert.

#### Wahl der Heteroatomparameter

Für HMO-Berechnungen von schwefelhaltigen Hetero- $\pi$ -Systemen sind zwei Modelle üblich. Das eine, das die Beteiligung von unbesetzten  $d$ -Orbitalen des Schwefels berücksichtigt, basiert auf einer Thiophen-Berechnung von Longuet-Higgins,<sup>18</sup> das andere vernachlässigt diese Beteiligung und berücksichtigt in der üblichen Weise durch einen Störungsrechnungsansatz (2) und (3)<sup>14</sup> das Elektronenpaar des thiophenanalogen Schwefels ( $\text{---}\bar{\text{S}}\text{---}$ ) oder das Elektron beim thioketonanalogen Schwefel ( $\text{=}\bar{\text{S}}\text{=}$ ) in einem  $p$ -Orbital am Schwefelatom. Da die Beteiligung von  $d$ -Orbitalen des Schwefels in niederen Oxydationsstufen sehr fraglich ist,<sup>19-23</sup> wurde hier die HMO-Berechnung nur nach dem zweiten Modell, unter Vernachlässigung der  $d$ -Orbitale, durchgeführt. In Tabelle 2 sind für dieses Modell vorgeschlagene Parameter für Schwefel zusammengestellt.

TABELLE 4. HETEROATOMPARAMETER FÜR DIE HMO-BERECHNUNG OHNE BERÜCKSICHTIGUNG DER ÜBERLAPPUNG ODER EINES INDUKTIVEN HILFSPARAMETERS

X	$h_x$	Lit	XY	$k_{xy}$	Lit
$\text{=}\bar{\text{N}}\text{---}$	0.80	35	$\text{C}=\bar{\text{N}}\text{---}$	1.10	3
$\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}$	1.50		$\text{C}-\bar{\text{N}}\text{---}$	1.00	
$\text{=}\bar{\text{O}}\text{---}$	1.20		$\text{C}=\bar{\text{O}}\text{---}$	1.60	4
$\text{---}\bar{\text{O}}\text{---}$	2.10		$\text{C}-\bar{\text{O}}\text{---}$	1.00	
			$\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}$	2.70	6
			$\text{=}\bar{\text{N}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}$	1.40	
			$\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{=}$	1.10	
			$\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{---}$	0.80	

Für die Coulombintegralparameter (2) sind zwei Gruppen von Werten zu erkennen. Die erste unterscheidet nicht zwischen dem ein oder zwei Elektronen zum  $\pi$ -System besteuernden Heteroatom und setzt beide Werte gleich dem des Kohlenstoffs.<sup>24-28</sup> Die zweite Gruppe differenziert zwischen  $h_{\text{---}\bar{\text{S}}\text{---}}$  und  $h_{\text{=}\bar{\text{S}}\text{=}}$  und setzt den ersten Wert gleich 0.5 und den zweiten gleich 1.0.<sup>29-34</sup> Für die Resonanzintegralparameter (3) wurden bereits nahezu alle Werte zwischen 0.4 und 1.2 verwandt (Tabelle 2), wobei i. allg. die Werte für den doppelt gebundenen Schwefel grösser gewählt wurden.

In Tabelle 3 sind die hier betrachteten Verbindungen zusammengestellt. Die HMO-Berechnungen\* der Tabelle 3 wurden mit den Heteroatomparametern der

\* Die Berechnungen wurden mit dem Computer CDC 3300 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen mit einem HMO-FORTRAN-Programm von I. Brauman und A. Streitwieser, Jr. durchgeführt

Tabelle 4 und den beiden Coulombintegralparametersätzen (4) und (5) für Schwefel bei gleichbleibenden Resonanzintegralparametern durchgeführt.

$$h_{C-S} = 0.0 \quad k_{C-S} = 0.80 \quad (4)$$

$$h_{C=S} = 0.0 \quad k_{C=S} = 1.00$$

$$h_{C-S} = 0.5 \quad k_{C-S} = 0.80 \quad (5)$$

$$h_{C=S} = 1.0 \quad k_{C=S} = 1.00$$

In Tabelle 5 sind die Werte der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmten Ausgleichsgeraden für die verschiedenen  $\pi$ -Bindungstypen der Ver-

TABELLE 5. NACH DER METHODE DER KLEINSTEN FEHLERQUADRATE BESTIMMTE BINDUNGSLÄNGEN-BINDUNGS-ORDNUNGS-AUSGLEICHSGERADEN FÜR DIE VERSCHIEDENEN  $\pi$ -BINDUNGSTYPEN DER VERBINDUNGEN DER TABELLE 3

Gleichung	Art der $\pi$ -Bindungen	Parametersatz für die HMO-Berechnung	Ausgleichsgerade $R_n[\text{Å}] =$	Standardabweichung $\sigma [\text{Å}]$	Korrelationskoeffizient $k$	Zahl der Punkte
(6)	CS	Tabelle 4+(4)	$1.862-0.221 p_n$	0.025	0.737	93
(7)	CS	Tabelle 4+(5)	$1.833-0.213 p_n$	0.022	0.806	93
(8)	CC	Tabelle 4+(4)	$1.535-0.231 p_n$	0.027	0.636	171
(9)	CC	Tabelle 4+(5)	$1.575-0.290 p_n$	0.019	0.837	171
(10)	CC <sup>2</sup>	—	$1.585-0.295 p_n$	0.017	0.895	132
(11)	CN	Tabelle 4+(4)	$1.429-0.180 p_n$	0.032	0.578	111
(12)	CN	Tabelle 4+(5)	$1.450-0.208 p_n$	0.030	0.648	111
(13)	CN <sup>1</sup>	Tabelle 4	$1.478-0.234 p_n$	0.030	0.772	479
(14)	CO	Tabelle 4+(4)	$1.433-0.275 p_n$	0.032	0.840	18
(15)	CO	Tabelle 4+(5)	$1.438-0.268 p_n$	0.031	0.850	18
(16)	CO <sup>4</sup>	Tabelle 4	$1.431-0.256 p_n$	0.022	0.923	226
(17)	NN	Tabelle 4+(4)	$1.420-0.154 p_n$	0.019	0.886	23
(18)	NN	Tabelle 4+(5)	$1.421-0.144 p_n$	0.020	0.877	23
(19)	NN <sup>1,6</sup>	Tabelle 4	$1.443-0.190 p_n$	0.027	0.900	48

bindungen der Tabelle 3 angeführt. Bei allen Arten von Bindungen führt der Coulombintegralparametersatz (5) für die Schwefelatome zu statistisch besseren Bindungsordnungs-Bindungslängen-Beziehungen. Die Werte für die CS-Bindungen sind in Abbild 1 und 2 graphisch dargestellt.

*Bestimmung neuer Resonanzintegralparameter  $k_{CS}$  für CS-Bindungen.* Nach dem bereits beschriebenen Verfahren<sup>3,4</sup> werden aus Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten<sup>36</sup>  $\pi_{iu,rs}$  die mit den Parametern der Tabelle 4 und 5 berechnet wurden, und den zuvor bestimmten HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für CC, CN, CO- und NN-Bindungen ((10),<sup>2</sup> (13),<sup>1,3,5,6</sup> (16)<sup>1,4,5</sup> und (19)<sup>1,6</sup> in Tabelle 5) nach (20) neue Resonanzintegralparameter  $k_{CS}^{neu}$  für C-S-Einfachbindungen ( $k_{C-S}^{neu}$ ) und C=S-Doppelbindungen ( $k_{C=S}^{neu}$ ) bestimmt.

$$\Delta p_{rs} = \pi_{iu,rs} \Delta \beta_{iu} = \pi_{CS,rs} (k_{CS}^{neu} - k_{CS}^{alt}) \quad (20)$$

In Tabelle 6 und 7 sind die zur Ableitung der neuen  $k_{CS}$ -Werte benötigten Größen

zusammengestellt. Die Mittelung der Werte für die einzelnen Bindungen einer Verbindung, die mit einem unterschiedlichen Fehler  $\sigma_i$  behaftet sind, und der resultierenden Werte für die einzelnen Verbindungen wurde mit Hilfe der statistischen Formeln<sup>37</sup> (21) durchgeführt.

$$\Delta\bar{\beta} = \frac{\sum_i \frac{\Delta\beta_i}{\sigma_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}; \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (21)$$

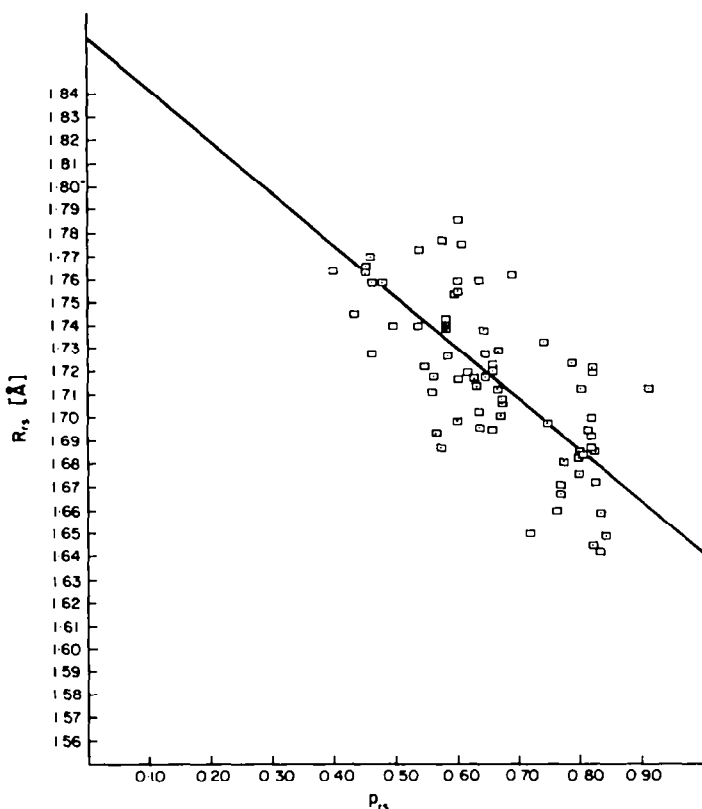


Abb 1. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (6) für die CS-Bindungen der Tabelle 3. (HMO-Berechnung mit den Parametern der Tabelle 4 und (4))

Als neue Resonanzintegralparameter für CS-Bindungen werden erhalten:

$$k_{C-S} = 0.43; \quad k_{C=S} = 0.54 \quad (22)$$

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der HMO-Berechnung mit diesen neuen  $k_{CS}$ -Werten (22), den Coulombresonanzintegralparametern (5) und den Heteroatomparametern der Tabelle 4 angeführt.

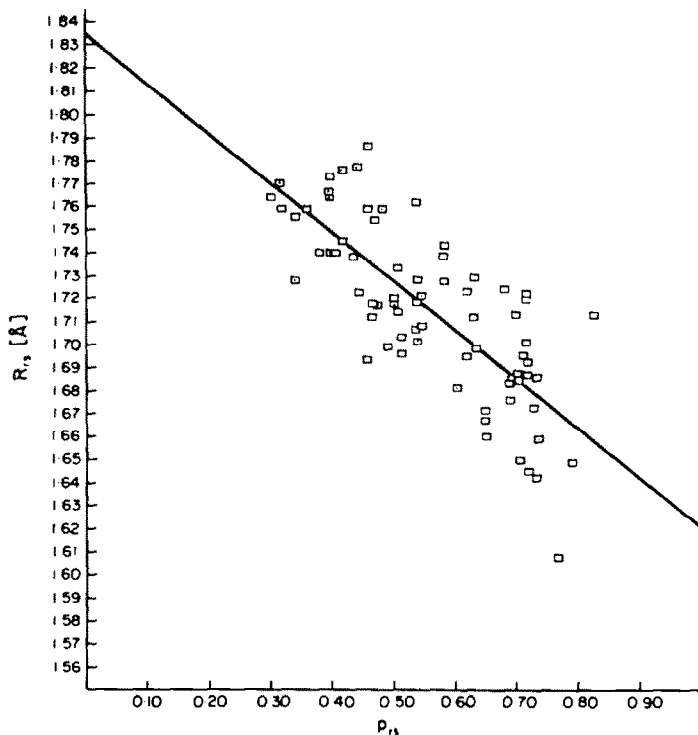


Abb. 2. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung (7) für die CS-Bindungen der Tabelle 3. (HMO-Berechnung mit den Parametern der Tabelle 4 und (5))

Tabelle 6. WERTE ZUR BESTIMMUNG DES RESONANZINTEGRALPARAMETERS  $k_{C-3}$  (BEZIFFERUNG DER ATOME WIE IN TABELLE 3)

Verbindung	Bindung rs	$p_{rs}^{HMO}$	$p_{rs}^{exp}$	$\Delta p_{rs} =$ $p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO}$	$\pi^{HMO}$	$\frac{\Delta \beta_{rs}}{\pi^{HMO}} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{HMO}}$
Thiophen	2-3	0.7616	0.730	-0.032	-0.1988	0.161	0.029
	3-4	0.5732	0.548	-0.025	0.0837	-0.299	0.068
	Mittelwert:					0.12	$\pm 0.02$
Dibenzothiophen	2-3	0.6145	0.675	0.060	-0.1238	-0.484	0.30
	3-4	0.6883	0.684	-0.004	0.0524	-0.076	0.71
	4-5	0.6375	0.678	0.040	-0.0427	-0.938	0.87
	5-6	0.6914	0.728	0.037	0.0239	1.55	1.56
	6-7	0.6017	0.654	0.052	-0.0277	-1.88	1.34
	2-7	0.5714	0.597	0.026	-1.1006	-0.258	0.37
	7-8	0.4244	0.488	0.064	0.0999	0.642	0.37
Mittelwert:					-0.25	$\pm 0.14$	

Fortsetzung TABELLE 6.

Verbindung	Bindung rs	$p_{rs}^{HMO}$	$p_{rs}^{exp}$	$\Delta p_{rs} =$ $p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO}$	$\pi^{HMO}$	$\Delta\beta_{rs} =$ $\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{HMO}}$
N-Benzyl-4-methylthiazoliumbromid	2-3	0.5822	0.725	0.143	-0.1610	-0.888	0.13
	3-4	0.4413	0.342	-0.099	0.0824	-1.20	0.21
	4-5	0.8237	0.851	0.027	-0.1279	-0.211	0.16
Mittelwert:						-0.69	$\pm 0.09$
Thiaminhydrochlorid	2-3	0.5822	0.623	0.041	-0.1610	-0.255	0.19
	3-4	0.4413	0.329	-0.122	-0.0824	-1.48	0.36
	4-5	0.8237	0.799	-0.025	-0.1279	0.196	0.19
Mittelwert:						-0.21	$\pm 0.13$
1,3,4-Thiadiazol	2-3	0.7539	0.751	-0.003	-0.1558	0.019	0.063
	3-4	0.4708	0.377	-0.094	-0.0940	-1.00	0.022
Mittelwert:						-0.80	0.02
5-Anilino-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazolo[3,4-d]thiazol	1-2	0.1492	0.142	-0.007	-0.0194	3.61	0.82
	2-3	0.4283	0.329	-0.099	0.0088	-11.24	1.46
	3-4	0.4655	0.566	0.100	-0.0745	-1.34	0.14
	4-5	0.6567	0.768	0.111	-0.0620	-1.79	0.17
	1-5	0.4174	0.470	0.053	-0.0838	-0.633	0.16
	5-6	0.5098	0.504	-0.006	0.0983	-0.061	0.13
	6-7	0.6216	0.649	0.027	-0.1489	-0.181	0.086
	7-9	0.4177	0.559	0.141	-0.1919	-0.736	0.067
	3-10	0.6903	0.754	0.064	0.0211	3.03	0.56
	9-11	0.3498	0.239	-0.111	0.0136	-8.16	0.94
	11-12	0.6215	0.677	0.055	-0.0050	-11.0*	2.04
	12-13	0.6762	0.709	0.033	0.0015	22.0*	6.78
	13-14	0.6603	0.685	0.025	-0.0013	-19.2*	7.83
	14-15	0.6603	0.739	0.079	-0.0013	-60.6*	7.83
	15-16	0.6762	0.662	-0.014	0.0015	-9.34*	6.78
	11-16	0.6215	0.677	0.055	-0.0050	-11.0*	2.04
	2-17	0.3491	0.269	-0.080	-0.0002	400.0*	64.0
17-18	0.6214	0.651	0.030	-0.00003	-1000.0*	339.0	
18-19	0.6762	0.698	0.022	0.00002	1100.0*	510.0	
19-20	0.6603	0.682	0.022	-0.00002	-1100.0*	510.0	
20-21	0.6603	0.691	0.031	-0.00002	-1550.0*	510.0	
21-22	0.6762	0.682	0.006	0.00002	300.0*	510.0	
17-22	0.6214	0.665	0.044	-0.00003	-1470.0*	339.0	
Mittelwert:						-0.64	$\pm 0.04$
2-Imino-5-phenyl-4-thiazolidinon	1-2	0.8409	0.804	-0.037	-0.0057	6.5	2.74
	2-3	0.4218	0.533	0.111	0.0141	7.88	1.82
	3-4	0.4292	0.652	0.223	-0.0943	-2.37	0.27
	4-5	0.7091	0.722	0.013	-0.2092	-0.062	0.12
Mittelwert:						-0.40	$\pm 0.11$
Mittelwert aller Verbindungen: $\Delta\beta_{rs} = (k_{CS}^{exp} - k_{CS}^{all}) = (k_{CS}^{exp} - 0.8) = -0.37 \pm 0.02$							

\* Nicht zur Mittelwertbildung benutzt

TABELLE 7. WERTE ZUR BESTIMMUNG DER RESONANZINTEGRALPARAMETER  $k_{C-S}$  (BEZIFFERUNG DER ATOME WIE IN TABELLE 3)

Verbindung	Bindung rs	$p_{rs}^{HMO}$	$p_{rs}^{exp}$	$\Delta p_{rs} =$ $p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO}$	$\pi^{HMO}$	$\frac{\Delta \beta_{rs}}{\pi^{HMO}}$	Fehler = $\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{HMO}}$
Thioacetamid	1-2	0.4994	0.657	0.158	-0.2543	-0.620	$\pm 0.13$
Thioharnstoff	1-2	0.4569	0.590	0.133	-0.1884	-0.707	$\pm 0.14$
Äthylthioharnstoff	1-2	0.4569	0.666	0.209	-0.1884	-1.11	$\pm 0.18$
Trimethylen-thioharnstoff	1-2	0.4569	0.614	0.157	-0.1884	-0.832	$\pm 0.14$
Dithioxamid	1-2	0.4603	0.663	0.203	-0.1922	-1.05	$\pm 0.16$
	2-4	0.3297	0.163	-0.167	-0.1402	1.19	$\pm 0.34$
					Mittelwert:	-0.83	$\pm 0.11$
2,4-Dithiouracil	2-3	0.4211	0.513	0.092	-0.1515	-0.608	$\pm 0.20$
	3-4	0.4420	0.308	-0.134	-0.1780	0.753	$\pm 0.17$
	4-6	0.4401	0.581	0.141	-0.1815	-0.777	$\pm 0.19$
	6-7	0.4693	0.504	0.035	-0.0747	-0.468	$\pm 0.46$
	7-8	0.7816	0.745	-0.037	0.1079	-0.343	$\pm 0.28$
	2-8	0.4957	0.580	0.084	-0.2058	-0.406	$\pm 0.13$
					Mittelwert:	-0.24	$\pm 0.08$
6-Mercaptopurin	1-2	0.5184	0.557	0.039	-0.0191	-2.04	$\pm 0.45$
	2-3	0.7390	0.730	-0.009	0.0151	-0.59	$\pm 0.57$
	3-4	0.4324	0.488	0.056	-0.0716	-0.78	$\pm 0.12$
	4-5	0.6272	0.637	0.010	0.0840	0.119	$\pm 0.081$
	5-6	0.4778	0.640	0.162	-0.1956	-0.83	$\pm 0.035$
	1-6	0.4369	0.401	-0.036	-0.1632	0.22	$\pm 0.053$
	5-7	0.4246	0.462	0.037	0.0283	1.31	$\pm 0.30$
	7-8	0.5693	0.564	-0.005	-0.0070	0.715	$\pm 1.22$
	8-9	0.6875	0.649	-0.039	0.0061	-6.4	$\pm 1.4$
	4-9	0.5265	0.491	-0.136	-0.0070	19.4	$\pm 1.22$
					Mittelwert:	-0.45	$\pm 0.03$
6-Mercaptopurin	1-2	0.5184	0.500	-0.018	-0.0191	0.943	$\pm 0.29$
	2-3	0.7390	0.705	-0.034	0.0151	-2.25	$\pm 0.45$
	3-4	0.4324	0.487	0.055	-0.0716	-0.768	$\pm 0.078$
	4-5	0.6272	0.637	0.010	0.0840	0.119	$\pm 0.044$
	5-6	0.4778	0.600	0.122	-0.1956	-0.624	$\pm 0.024$
	1-6	0.4369	0.440	0.003	-0.1632	-0.018	$\pm 0.034$
	5-7	0.4246	0.436	0.011	0.0283	0.388	$\pm 0.21$
	7-8	0.5693	0.524	-0.045	-0.0070	6.44	$\pm 0.92$
	8-9	0.6875	0.607	-0.081	0.0061	-13.3	$\pm 0.99$
	4-9	0.5265	0.461	-0.066	-0.0070	-9.44	$\pm 0.85$
					Mittelwert:	-0.62	$\pm 0.02$

Fortsetzung TABELLE 7.

Verbindung	Bindung rs	$p_{rs}^{HMO}$	$p_{rs}^{exp}$	$\Delta p_{rs}$ $p_{rs}^{exp} - p_{rs}^{HMO}$	$\pi^{HMO}$	$\Delta\beta_{rs} =$	Fehler =
						$\frac{\Delta p_{rs}}{\pi^{HMO}}$	$\frac{\sigma_{R_{rs}}}{B \cdot \pi^{HMO}}$
1-Thiocarbamoyl- imidazolidinthion-2	1-2	0.4602	0.735	0.275	-0.1983	-1.39	$\pm 0.13$
	2-4	0.4211	0.299	-0.122	-0.1425	0.856	$\pm 0.15$
	4-5	0.4211	0.428	0.007	-0.1423	-0.049	$\pm 0.15$
	5-7	0.4602	0.718	0.258	-0.1983	-1.30	$\pm 0.11$
Mittelwert:						-0.63	$\pm 0.07$
Thiosemicarbazid	1-2	0.4465	0.628	0.181	-0.1705	-1.06	$\pm 0.13$
	2-4	0.4862	0.615	0.129	0.3337	0.386	$\pm 0.064$
	4-5	0.0540	0.147	0.093	-0.0521	-1.78	$\pm 0.61$
Mittelwert:						0.17	$\pm 0.06$
Thiosemicarbazid	1-2	0.4465	0.705	0.158	-0.1705	-0.927	$\pm 0.15$
	2-4	0.4862	0.602	0.116	0.3337	0.347	$\pm 0.077$
	4-5	0.0540	0.232	0.178	-0.0521	-3.31	$\pm 0.61$
Mittelwert:						0.03	$\pm 0.06$
4-Amino-3- hydrazino-5- mercapto-1,2,4- triazol	2-3	0.5245	0.678	0.153	-0.1886	-0.81	$\pm 0.091$
	3-4	0.3641	0.195	-0.169	-0.1142	1.48	$\pm 0.19$
	4-5	0.7047	0.765	0.060	0.0374	1.61	$\pm 0.46$
	5-6	0.4499	0.448	-0.002	-0.0521	0.038	$\pm 0.33$
	2-6	0.4793	0.462	-0.017	-0.1543	0.11	$\pm 0.11$
	6-7	0.0919	0.258	0.166	-0.0451	-3.68	$\pm 0.47$
	5-8	0.3967	0.448	0.151	-0.0080	-18.9	$\pm 2.14$
	8-9	0.0385	0.237	0.198	-0.0009	-220.0	$\pm 23.4$
Mittelwert:						-0.25	$\pm 0.06$
2-Thiohydantoin	1-2	0.4616	0.666	0.204	-0.1974	-1.03	$\pm 0.065$
	2-3	0.4176	0.363	-0.055	-0.1645	0.334	$\pm 0.078$
	3-4	0.4244	0.552	0.128	0.0273	4.28	$\pm 0.47$
	4-5	0.8394	0.804	-0.035	-0.0118	2.97	$\pm 0.99$
Mittelwert:						-0.40	$\pm 0.05$
Mittelwert aller Verbindungen: $\Delta\beta_{rs} = (k_{CS^{su}}^{su} - k_{CS^{su}}^{su}) = (k_{CS^{su}}^{su} - 1.00) =$						-0.46	$\pm 0.02$

Die damit erhaltene Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung ist in Abbild 3 graphisch dargestellt. Die Gleichung der Ausgleichsgeraden (23) lautet:

$$R_{rs}^{CS} [\text{\AA}] = 1.804 - 0.234 p_{rs} \quad (23)$$

mit einer Standardabweichung von 0.021 Å für 93 Punkte und einem Korrelationskoeffizienten von 0.828.

Die Beziehung (23) unterscheidet sich von den mit den alten Parametern erhaltenen Gleichungen (6) und (7) (Tabelle 5). Die HMO-Berechnung mit den neuen Para-



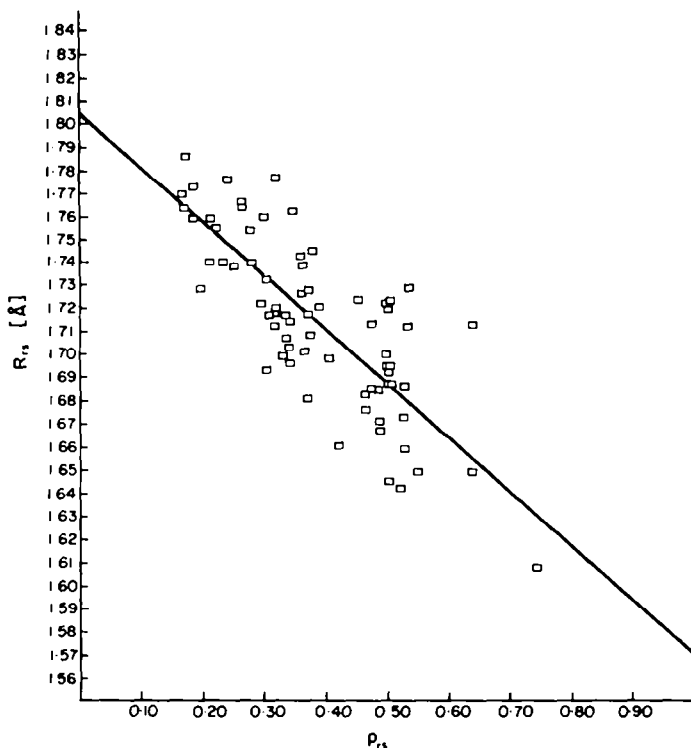


ABB 3. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung für CS-Bindungen (23) (Berechnung mit den neuen Resonanzintegralparametern (22), den Parametern Tabelle 4 und den CS-Coulombintegralparametern (5))

metern (22) führt zu einer Verbesserung der Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung, die durch die kleinere Standardabweichung und den grösseren Korrelationskoeffizienten bewiesen wird.

Die Gleichung (23) entspricht nahezu der von Nardelli *et al.*<sup>8</sup> angegebenen Beziehung, ist jedoch durch die grosse Anzahl der zur Ableitung verwendeten Punkte statistisch wesentlich besser abgesichert.

In Tabelle 8 sind die Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehungen für die anderen  $\pi$ -Bindungstypen in den Verbindungen der Tabelle 3 zusammengestellt. Die jeweiligen Gleichungen weichen von den in Tabelle 5 aufgeführten geringfügig ab, wobei die statistischen Kenngrössen gleich bleiben (CC), eine Verbesserung (CN) oder Verschlechterung (CO und NN) anzeigen.

Die neuen CS-Resonanzintegralparameter (22) ergeben mit den Parametern der Tabelle 4 konsistente und vergleichbare Bindungsordnungen für alle bisher betrachteten Arten von  $\pi$ -Bindungen. Dass die Werte kleiner sind als die den Atomen der vorherigen Periode, ist in Übereinstimmung mit der postulierten<sup>38</sup> Abstandsabhängigkeit der Resonanzintegrale  $\beta$ , die auf der Proportionalität zwischen  $\beta$  und den Überlappungsintegralen beruht.

#### CS-Einfach- und Doppelbindungsabstand

Aus der Bindungsordnung-Bindungslängenbeziehung (23) ergibt sich für den

TABELLE 8.  $\pi$ -BINDUNGSORDNUNG-BINDUNGLÄNGEN-AUSGLEICHGERADEN FÜR DIE VERBINDUNGEN DER TABELLE 3. HMO-BERECHNUNGEN MIT DEN NEUEN CS-RESONANZINTEGRALPARAMETERN (22), DEN PARAMETERN DER TABELLE 4 UND DEN CS-COULOMBINTEGRALPARAMETERN (5)

Gleichung	Art der $\pi$ -Bindungen	Ausgleichsgerade $R_{\pi}$ [Å]	Standard- abweichung $\sigma$ [Å]	Korrelations- koeffizient $k$	Zahl der Punkte
(24)	CC der Tabelle 3	$1.550 - 0.245 p_{\pi}$	0.019	0.836	171
(25)	CN der Tabelle 3	$1.477 - 0.243 p_{\pi}$	0.025	0.769	111
(26)	CN aller bisher behandelten Verbindungen	$1.478 - 0.236 p_{\pi}$	0.030	0.774	590
(27)	CO der Tabelle 3	$1.437 = 0.258 p_{\pi}$	0.032	0.838	18
(28)	NN der Tabelle 3	$1.426 - 0.147 p_{\pi}$	0.021	0.871	23
(29)	NN aller bisher behandelten Verbindungen	$1.437 - 0.179 p_{\pi}$	0.025	0.902	71

$C_{sp^2}$ -S-Einfachbindungsabstand  $1.80 \pm 0.02$  Å, während der experimentelle  $C_{sp^2}$ -S-Einfachbindungsabstand z.B. im Tetrahydrothiophen  $1.839 \pm 0.002$  Å beträgt.<sup>39</sup> Experimentell ist der  $C_{sp^2}$ -S-Einfachbindungsabstand wie bei den anderen  $\pi$ -Bindungen<sup>2,3,4</sup> nicht zugänglich.

Für den  $C_{sp^2}$ =S-Doppelbindungsabstand gibt es bisher ebenfalls keinen experimentellen Messwert. Für die HMO- $\pi$ -Bindungsordnung der unkonjugierten C=S-Doppelbindung  $p_{C=S} = 0.9075$  ergibt die Gleichung (23)  $1.59 \pm 0.02$  Å. (Wie bei allen "reinen" Doppel-Bindungen zwischen verschiedenen Atomen<sup>3,4</sup> ist auch bei der C=S-Doppelbindung die  $\pi$ -Bindungsordnung nicht gleich 1.00, sondern kleiner.) Der Wert der Gleichung (23) für  $p = 1.00$  mit  $1.570 \pm 0.021$  Å entspricht keiner experimentell messbaren Grösse.

Die PPP- $\pi$ -Bindungsordnungen der Tabelle 3 genügen nicht zur Aufstellung einer Bindungsordnung-Bindungslängen-Beziehung.

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

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> V. Mitteilung: G. Häfeler, *Chem. Ber.* **103**, 3370 (1970)
- <sup>2</sup> G. Häfeler, *Tetrahedron* **26**, 2469 (1970)
- <sup>3</sup> G. Häfeler, *Chem. Ber.* **103**, 2902 (1970)
- <sup>4</sup> G. Häfeler, *Ibid.* **103**, 2922 (1970)
- <sup>5</sup> G. Häfeler, *Ibid.* **103**, 2941 (1970)
- <sup>6</sup> G. Häfeler, *Ibid.* **103**, 3289 (1970)
- <sup>7</sup> E. G. Cox und G. A. Jeffrey, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A207**, 110 (1951)
- <sup>8</sup> M. Nardelli, G. Fava und G. Giraldi, *Acta Cryst.* **15**, 737 (1962)
- <sup>9</sup> A. Hordvik und E. Sletten, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1938 (1966)
- <sup>10</sup> N. Trinajstić, *Tetrahedron Letters* 1529 (1968)
- <sup>11</sup> H. H. Mantsch und J. Dehler, *Canad. J. Chem.* **47**, 3173 (1969)
- <sup>12</sup> A. Skancke und P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **24**, 23 (1970)
- <sup>13</sup> A. Julg, M. Bonnet und Y. Ozias, *Theor. Chim. Acta* **17**, 49 (1970)
- <sup>14</sup> A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley, New York (1961)
- <sup>15</sup> R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **21**, 568 (1953)
- <sup>16</sup> J. Pople, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 1375 (1953)

- <sup>17</sup> R. G. Parr, *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, W. A. Benjamin, New York (1966)
- <sup>18</sup> H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 173 (1949)
- <sup>19</sup> D. S. Sappanfield und M. Kreevoy, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 158 (1963)
- <sup>20</sup> R. Zahradnik, C. Párkányi, V. Horák und J. Kontecký, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **28**, 776 (1963)
- <sup>21</sup> R. Gerdil und E. A. C. Lucken, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 213 (1965); *Ibid.* **88**, 733 (1966)
- <sup>22</sup> M. J. Bielefeld und D. D. Fitts, *Ibid.* **88**, 4804 (1966)
- <sup>23</sup> R. A. W. Johnstone und S. D. Ward, *Tetrahedron* **25**, 5485 (1969)
- <sup>24</sup> M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5543 (1958)
- <sup>25</sup> B. Pullman und A. Pullman, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 428 (1960)
- <sup>26</sup> G. Rasch, *Z. Chem.* **2**, 347 (1962); *Ibid.* **2**, 382 (1962)
- <sup>27</sup> A. K. Chandra, *Tetrahedron* **19**, 471 (1963)
- <sup>28</sup> A. J. Wohl, *Ibid.* **24**, 6889 (1968)
- <sup>29</sup> J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **17**, 678 (1963)
- <sup>30</sup> R. Zahradnik, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Edited by R. Katritzky) Vol. 5, p. 52 (1965)
- <sup>31</sup> A. Müller, B. Krebs und R. Ahlrichs, *Z. Naturforsch.* **21b**, 389 (1966)
- <sup>32</sup> L.-O. Carlsson und J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1655 (1968)
- <sup>33</sup> D. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3618 (1968)
- <sup>34</sup> M. Bossa, *J. Chem. Soc. B*, 1182 (1969)
- <sup>35</sup> G. Derflinger und H. Lischka, *Monatsh. Chem.* **100**, 1003 (1969)
- <sup>36</sup> C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A191**, 39 (1947); *Ibid.* **A193**, 447 (1948)
- <sup>37</sup> L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11, Chemical Society, London (1958)
- <sup>38</sup> G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 900 (1942)
- <sup>39</sup> Z. Náhlovská, B. Náhlovský und H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **23**, 3534 (1969)