

Inversion des aromatisch-substituierten Stickstoffs

MUTHANA SHANSHAL

Institut für Theoretische Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, BRD-7 Stuttgart, Relenbergstr. 32

Eingegangen am 17. September 1970

The Inversion of Aromatic-Substituted Nitrogen

Inversionsbarriers of aromatic amines are calculated using the MINDO/1 SCF-MO-method. The obtained values are compared with those resulting from a simple PMO-treatment, showing a good agreement with the latter. Dipolmoments and chargedensities of the amines are reported and compared with those of the planar conformation. The geometry and isomerism of *p*-phenylene-diamin is studied in the means of the previous method.

Die Inversionsbarrieren aromatischer Amine wurde mittels der MINDO/1-Methode berechnet. Die Resultate wurden mit denen eines einfachen PMO-Verfahrens verglichen, wobei sich befriedigende Übereinstimmung ergab. Die Dipolmomente und Ladungsdichten werden angegeben und mit den entsprechenden Werten der planaren Konformation verglichen. Schließlich werden Geometrie und Isomerie von *p*-Phenylen-diamin diskutiert.

Les barrières d'inversion des amines aromatiques sont calculées avec la méthode MINDO/1 SCF MO. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles résultant d'un simple traitement PMO et sont en bon accord avec celles-ci. Les moments dipolaires et les densités de charge des amines sont comparés à ceux de la conformation plane. Etude de la géométrie et de l'isomérie de la *p*-phénylène-diamine.

Einleitung

Bei der Diskussion der geometrischen Struktur von Anilin (1) wird auf Grund experimenteller [1] und theoretischer [2] Ergebnisse die Nichtplanarität der Stickstoffvalenzen angenommen. Im Rahmen der π -Approximation wurde in früheren Arbeiten die vollkommene Planarität und eine C_{2v} -Symmetrie des Moleküls angenommen [3]. Berücksichtigt man die sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffs in (1) bei einer solchen Behandlung, so zeigten die erhaltenen Ladungsdichten und Dipolmomente bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [4]. Ferner ging aus einer CNDO/2 Behandlung des Anilins mit pyramidalem Stickstoff hervor, daß das berechnete Dipolmoment eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert zeigt.

In einer früheren Arbeit wurde berichtet, daß die Inversionsbarriere des Stickstoffs in (1), berechnet nach der MINDO/1-Methode, 4,1 kcal/mol beträgt [2d]. Es wird hier näher auf die Veränderung mancher Moleküleigenschaften durch die Planarisierung der Stickstoffvalenzen eingegangen. Die Stickstoffinversion von α - und β -Naphthylaminen wird untersucht, und die erhaltenen Inversionsbarrieren mit den aus der Anwendung der einfachen PMO-Methode sich ergebenden Werten verglichen. Eine weitere Betrachtung gilt der Inversion von sp^2 -Stickstoff in aromatischen Nitroso- und Azomethin-Verbindungen.

Berechnung der Stickstoff-Inversionsbarriere nach der MINDO/1-Methode

Die Berechnung der Hartree-Fock-Matrixelemente und der gesamten Elektronenenergie nach der MINDO/1-Methode wurde in früheren Arbeiten von Dewar *et al.* ausführlich beschrieben [5a]. Danach werden alle Elektronenwechselwirkungsintegrale von der Art (ij, kl) oder (ik, jl) , die eine Überlappung zweier Atomorbitale enthalten, vernachlässigt, die Einzentren-Austauschintegrale (ij, ij) dagegen nicht. Die Berechnung der Abstoßungsenergie zwischen zwei Elektronen in zwei verschiedenen Orbitalen der Atome A und B erfolgt nach der Klopman-Ohno-Formel [6]:

$$\gamma_{\mu\nu} = -14,399[R_{A,B}^2 + (\varrho_A + \varrho_B)^2]^{-1/2}, \quad (1)$$

$R_{A,B}$ = Abstand der Atome A und B,

$$\varrho_A = -7,1995/F_A^0, \quad \varrho_B = -7,1995/F_B^0.$$

F_A^0, F_B^0 sind Slater-Condon-Parameter für die Einzentren-Abstoßungsintegrale.

Gl. (1) gilt sowohl für *s*- als auch für *p*-Atomorbitale.

Das Einelektron-Core-Resonanzintegral $H_{\mu\nu}$ wird nach einer modifizierten Mulliken-Formel berechnet:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)(\beta_I + \beta_{II/R_{\lambda,\mu}}). \quad (2)$$

I_μ, I_ν sind Valenzzustandsionisationspotentiale der neutralen Atome A und B. β_I und β_{II} sind als Parameter gewählt, um die richtigen Bildungsenthalpien von C, H, N, O enthaltenden Molekülen zu erhalten. Die Werte dieser Parameter sind in den vorher erwähnten Arbeiten [5b-d] zu finden.

Bei der MINDO/1-Methode gilt für ein neutrales Molekül, definitionsgemäß, die folgende Beziehung:

$$\sum_A Q_A = \sum_A C_A, \quad (3)$$

wobei Q_A = die gesamte Valenzelektronendichte am Atom A, C_A = die Rumpfladung von A ist.

Summiert man über alle Atome im Molekül, so erhält man die totale Zweizentren-Elektronen-Abstoßungsenergie:

$$E_{\text{el. el.}} = \sum_A \sum_{<B} Q_A Q_B \gamma_{AB} \approx \sum_A \sum_{<B} C_A C_B \gamma_{AB}. \quad (4)$$

Ferner ergibt sich die gesamte Elektronen-Rumpf(Core-)Anziehungsenergie zu:

$$E_{\text{el.-Rumpf}} = -\sum_A \sum_B Q_A C_B \gamma_{AB} = -\sum_A \sum_B C_A C_B \gamma_{AB}. \quad (5)$$

Die Rumpf-Rumpf-Abstoßungsenergie wird nach der MINDO/1-Methode wie folgt berechnet:

$$E_{\text{Rumpf-Rumpf}} = \sum_A \sum_{<B} C_A C_B \gamma_{AB}. \quad (6)$$

Berechnet man die totale Energie des Moleküls, so summieren sich die drei Größen:

$$E_{\text{el. el.}} + E_{\text{el. Rumpf}} + E_{\text{Rumpf-Rumpf}} \geq 0, 0 \quad (7)$$

zu einem kleinen, sich Null annähernden Wert.

Hält man die Bindungsabstände im Grund- und Übergangszustand des invertierenden Moleküls konstant, und bezeichnet die Summe in Gl. (7) mit E_7 , so wird ihre Veränderung gemäß Gl. (8) verschwindend klein:

$$E_7 \text{ Übergangszustand} - E_7 \text{ Grundzustand} \approx 0, 0. \quad (8)$$

Hieraus folgt, daß die bestimmende Größe für die Inversionsbarriere, nach der MINDO/1-Behandlung, die Veränderung des Einelektronen-Core-Resonanz-integrals, der Ladungsdichten und damit der Einzentren-Abstoßungsenergien ist.

Der Übergangszustand eines im Grundzustand sp^3 -hybridisierten Elements (N, C) wird planar mit Bindungswinkeln von 120° gerechnet, der eines sp^2 -hybridisierten Atoms linear. Die Bindungsabstände im Grund- und Übergangszustand werden konstant gehalten. Nach diesem Modell konnten die Inversionsbarrieren einer Reihe von Aminoverbindungen berechnet werden, die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigten [2d].

Geometrie

MINDO/1-Standardbindungslänge und -winkel wurden verwendet [5b-c]. Der (N-O)-Bindungsabstand in Nitroverbindungen wurde so gewählt, um für das H-N=O-Molekül die mit dem Experiment übereinstimmende Bildungsenthalpie zu gewinnen. Tab. 1 zeigt die verwendeten Bindungsabstände.

Tabelle 1. Die verwendeten Bindungsabstände, in Å

Art der Bindung	Bindungslänge
$C_{sp^3} - C_{sp^3}$	1,534 [2]
$C_{sp^2} - C_{sp^2}$ (aromat)	1,397 [2]
$C_{sp^3} - H$	1,093 [2]
C(aromat)-H	1,084 [2]
C(aromat)- $\bar{N} \equiv$	1,430 [2]
N=O	1,426
N-H	1,012 [2]
$\cong (C-N)=O$	1,467 ^a
$C_{sp^2} = N_{sp^2}$	1,276 ^a
C(aromat)- N_{sp^2}	1,318 ^a
N=C=N	1,255 ^b

^a Erhalten aus der Additivität der Kovalenzradien der entsprechenden Atome.

^b Frühere SCF-MO-Minimierungen des Abstandes ergaben 1,250 Å (Gordon, M. S., Fischer, H.: J. Amer. chem. Soc. **90**, 2471 (1968)) und 1,260 Å (Lehn, J. M., Munsch, B.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **12**, 91 (1968)). Wir verwendeten den Mittelwert beider Ergebnisse.

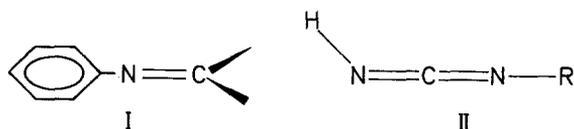


Fig. 1. Konformation der berechneten Phenylazomethin- und Carbodiimidderivate

Phenylazomethin wurde durchgehend planar, Carbodiimid sowie Phenylcarbodiimid wurden mit zueinander senkrecht stehenden Substituenten berechnet (Fig. 1).

Aromatische Amine

Ähnlich dem Anilin [2d] sollten die aromatischen Amine Inversionsbarrieren aufweisen, die von der des Ammoniaks um ca. -2 kcal/mol verschieden sind, denn es ist zu erwarten, daß die Differenz der Konjugationsenergie zwischen einem planaren und einem pyramidalen Stickstoff in solchen Verbindungen von dieser Größenordnung ist. Dies geht aus einer Behandlung auf Grund der einfachen PMO-Methode hervor [7]. Danach soll die gewonnene π -Konjugationsenergie ($\delta^0 E$) bei der Bindung eines planaren N-Atoms an einem geradzahligem, alternierenden, aromatischem System durch Gl. (9) wiedergegeben werden

$$\delta^0 E = 2 \sum_{\mu}^{\text{unocc}} \frac{a_{r\mu}^2 \beta_{\text{CN}^2}}{\alpha_{\text{N}} - E_{\mu}} \quad (9)$$

$a_{r\mu}$ = Koeffizient des unbesetzten Molekülorbitals am Atom r ,

α_{N} = Coulomb-Integral (nach Hückel) vom Stickstoffatom,

E_{μ} = Energie des unbesetzten Orbitals,

β_{CN} = Core-Resonanzintegral der Bindung C-N (nach Hückel).

Setzt man [8]:

$$\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1,5 \beta_{\text{CC}} \quad (10)$$

und

$$\beta_{\text{CN}} = \beta_{\text{CC}},$$

so wird es möglich, $\delta^0 E$ zu berechnen.

Die gewonnene Konjugationsenergie aus der Bindung eines pyramidalen Stickstoffs beträgt nach Dewar [9] $0,66 \delta^0 E$.

Da die Inversionsbarriere von Ammoniak $5,9$ kcal/mol [10] beträgt, ergibt sie sich für aromatische Amine nach folgender Formulierung:

$$\Delta E^{\ddagger} = 5,9 - 0,33 \delta^0 E. \quad (11)$$

Tab. 2 zeigt die aus dieser Rechnung [11] erhaltenen $\delta^0 E$ und ΔE^{\ddagger} sowie einige aus der MINDO/1-Rechnung erhaltenen Inversionsbarrieren ΔE^{\ddagger} zum Vergleich.

Aus Gl. (11) und der Tatsache, daß ΔE^{\ddagger} positiv ist, geht hervor, daß die behandelten Moleküle die pyramidale Form des Stickstoffs bevorzugen. Zur selben Schlußfolgerung kommt man, wenn man die berechneten Dipolmomente beider Formen (mit pyramidalem und planarem Stickstoff) mit den experimentellen

Tabelle 2.

Inversionsbarrieren aromatischer Amine, berechnet nach der MINDO/1- und der PMO-Methode

	ΔE^\ddagger (MINDO/1)	$\delta^0 E$ (PMO)	ΔE^\ddagger (PMO)
Anilin (1)	4,15	6,82	3,63
α -Naphthylamin (2)	3,86	6,19	3,87
β -Naphthylamin (3)	4,06	6,54	3,72
1-Anthracylamin (4)	—	7,13	3,52
2-Anthracylamin (5)	—	6,82	3,63
10-Anthracylamin (6)	—	7,13	3,52

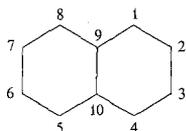
Tabelle 3. Nach der MINDO/1-Methode berechnete Dipolmomente aromatischer Amine (N in planarer bzw. pyramidaler Anordnung) in Debye

	$\mu_{\text{pyr.}}$	$\mu_{\text{plan.}}$	$\mu_{\text{exp.}}$
Anilin (1)	1,97 (1,30) ^a	0,35 (0,25) ^a	1,53 ^b
α -Naphthylamin (2)	1,94 (1,28) ^a	0,60 (0,36) ^a	1,49 ^c
β -Naphthylamin (3)	1,98 (1,30) ^a	0,40 (0,27) ^a	1,77 ^c

^a Korrigiert durch das Multiplizieren mit dem Faktor 0,66, siehe Ref. [5d].^b Vyes, A., Srivasthana, H. N.: J. Sci. Ind. Res. (India) 17 B, 377 (1958).^c Wassiliew, W., Syrkin, S.: Acta Physicochim. USSR. 14, 414 (1941); Wassiliew, W., Syrkin, J.: J. Physic. Chem. USSR. 15, 254 (1941).

Dipolmomenten vergleicht. Das berechnete Dipolmoment der nicht-planaren Form zeigt mit dem letzteren größere Übereinstimmung (Tab. 3).

Die Planarisierung der Valenzen am Stickstoffatom verursacht eine Erhöhung der Ladungsdichte am Stickstoff und eine Abnahme der Dichte an den direkt gebundenen Atomen. Die Veränderung der Ladungsdichte der übrigen Atome ist minimal. Tab. 4 zeigt die berechneten Ladungsdichten der Moleküle (1), (2) und (3) mit pyramidalen und planaren N-Valenzen. Die Numerierung des Naphthalinringes erfolgt nach folgender Ordnung.



In allen drei Systemen nimmt die Gesamtladung des Stickstoffs bei der Planarisierung um $\sim 0,12$ Einheiten zu, die der benachbarten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome dagegen um $-0,06$ bzw. $-0,05$ Elektronen ab. Die restlichen Ringatome behalten ihre ursprüngliche Ladung, mit einer kleinen Veränderung in der dritten Dezimale. Bei einer π -SCF-MO-Rechnung wurde, unter Berücksichtigung der sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffs im Falle des Anilins, eine Erniedrigung der Energie der besetzten π -Orbitale um den Wert $1-2$ eV [2b], verglichen mit den Energien im planaren Zustand, berechnet. Aus der MINDO/1-

Tabelle 4. MINDO/1 Elektronendichte aromatischer Amine mit pyramidalem und planarem Stickstoff

	planar	pyramidal
Anilin (I)		
N	5,663	5,545
C _{geb} ^a	3,671	3,730
C _{ortho}	4,041	4,025
C _{meta}	3,912	3,921
C _{para}	4,002	3,989
H _(N)	0,777	0,819
H _{ortho}	1,037	1,037
H _{meta}	1,045	1,046
H _{para}	1,038	1,040
α-Naphthylamin		
N	5,670	5,552
C ₁	3,670	3,734
C ₂	4,061	4,037
C ₃	3,896	3,909
C ₄	4,023	4,007
C ₅	3,982	3,976
C ₆	3,928	3,933
C ₇	3,970	3,963
C ₈	3,929	3,940
C ₉	4,062	4,047
C ₁₀	3,935	3,946
H _(N)	0,77	0,817
	0,769	0,813
H ₂	1,037	1,046
H ₃	1,052	1,052
H ₄	1,036	1,039
H ₅	1,042	1,043
H ₆	1,056	1,055
H ₇	1,053	1,052
H ₈	1,053	1,052
β-Naphthylamin		
N	5,664	5,547
C ₁	4,072	4,051
C ₂	3,666	3,726
C ₃	4,027	4,015
C ₄	3,925	3,933
C ₅	3,940	3,946
C ₆	3,967	3,962
C ₇	3,934	3,938
C ₈	3,979	3,975
C ₉	3,933	3,944
C ₁₀	4,023	4,012
H _(N)	0,780	0,821
	0,777	0,819
H ₁	1,030	1,032
H ₃	1,043	1,042
H ₄	1,046	1,046
H ₅	1,051	1,049
H ₆	1,049	1,049
H ₇	1,052	1,051
H ₈	1,042	1,043

^a Am Stickstoff gebundener Kohlenstoff.

Tabelle 5. MINDO/1-Orbitalenergie der besetzten –SCF-Molekülorbitale in planaren und pyramidalen Zuständen der Stickstoffvalenzen (in eV)

	planar	pyramidal
Anilin		
π_1	-12,643	-12,794
π_2	-10,792	-11,170
π_3	-9,586	-9,611
π_4	-8,933	-9,110
α-Naphthylamin		
π_1	-13,286	-13,352
π_2	-11,517	(-11,676)
π_3	-10,877	-11,006
π_4	-9,838	-10,024
π_5	-9,349	-9,368
π_6	-8,367	-8,472
β-Naphthylamin		
π_1	-13,251	-13,302
π_2	-11,664	(-11,963)
π_3	-10,568	-10,688
π_4	-10,156	-10,282
π_5	-9,064	-9,132
π_6	-8,491	-8,573

Rechnung geht ebenfalls hervor, daß die π -Orbitalenergie des Systems abnimmt. Der Betrag der Abnahme ist jedoch um ca. eine Zehnerpotenz geringer. Tab. 5 zeigt die Energie der besetzten π -Orbitale im planaren Zustand sowie der besetzten Orbitale mit hinreichendem π -Charakter im Zustand der pyramidalen Stickstoffvalenzen.

Generell nimmt die Energie der π -Orbitale beim Übergang vom planaren zum pyramidalen Zustand um 0,15 eV ab.

p-Phenylendiamin (7) stellt ein phenyloges Hydrazinderivat dar.

Die Inversionsbarriere beider Aminogruppen werden deshalb interessanter, da bekanntlich im Hydrazin [12] eine größere Barriere zu finden ist als im Ammoniak. Die Bildungsenthalpie von (7) wurde mit folgenden Konformationen berechnet (Fig. 2):

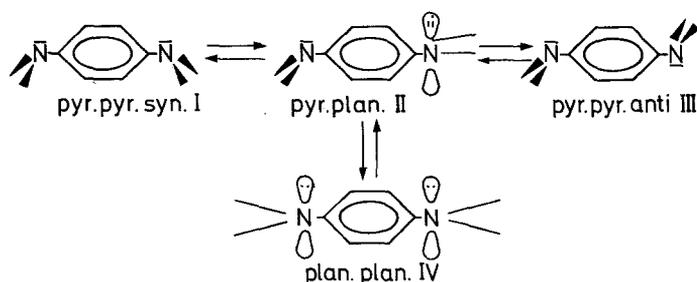
Fig. 2. Berechnete Konformationen von *p*-Phenylendiamin (7)

Tabelle 6. MINDO/1-berechnete Bildungsenthalpie, Dipolmomente und das erste Ionisationspotential der Konformeren von *p*-Phenylendiamin

	H_f (kcal/mol)	μ Debye	Ionisationspotential I_1 , eV
pyr.pyr.syn (I)	10,10	3,82 (2,52) ^a	-8,852
pyr.plan. (II)	14,61	2,08 (1,37) ^a	-8,690
pyr.pyr.anti (III)	10,34	0,0	-8,818
plan.plan. (IV)	19,11	0,0	-8,563
pyr.pyr.rot. 60°	(10,25) ^b	3,66 (2,42) ^a	-8,882
pyr.pyr.rot. 90°	(10,78) ^b	3,21 (2,12) ^a	-8,947
pyr.pyr.rot. 120°	(11,20) ^b	2,56 (1,69) ^a	-8,978

^a Mit dem Korrekturfaktor 0,66 multipliziert; siehe Ref. [5d].

^b Diese Werte der Bildungsenthalpie haben qualitative und keine quantitative Bedeutung.

Es ergab sich, daß das Molekül in der pyr.pyr.syn.(I)-Form am stabilsten ist, die pyr.pyr.anti(III)-Form ist jedoch um nur 0,24 kcal/mol weniger stabil als diese, und daß die aufzuwendende Energie für den Übergang zu dem pyr.plan.(II)-Zustand 4,51 kcal/mol beträgt. Dieser Wert ist mit 4,1 kcal/mol für die Inversionsbarriere von Anilin zu vergleichen. Ferner ist die planare-planare Form (IV) um 9,0 kcal/mol weniger stabil als der Grundzustand (I).

Das berechnete Dipolmoment der stabilsten Form ist um 1,0 Debye größer als das experimentell meßbare, dem letzteren kommt das berechnete Dipolmoment der energetisch weniger stabilen pyr.plan. Form (II) näher (1,37 Debye). Die Differenz zum experimentellen Wert läßt sich dadurch erklären, daß im Grundzustand des Systems (7) die Isomeren (I) and (III) energetisch beinahe gleichwertig sind. Da das Isomere (III) das Dipolmoment 0,0 Debye aufweist, mittelt sich das gesamte Dipolmoment bei der Betrachtung des Gleichgewichtsverhältnisses beider Isomeren zu 1,513 Debye aus, was mit dem experimentellen Dipolmoment (1,53 Debye) gut übereinstimmt. Tab.6 enthält die Rechenresultate für *p*-Phenylendiamin (7).

Bekanntlich unterschätzt die MINDO/1-Methode die Höhe der Rotationsbarriere eines Amids [2d], die Lage einer rotierenden Aminogruppe wird jedoch richtig wiedergegeben [13]. Die letzten drei Zeilen in Tab. 6 ergeben die Daten für *p*-Phenylendiamin(7), wobei eine Aminogruppe aus der Ringebene um verschiedene Winkelbeträge gedreht ist.



Fig. 3 zeigt den qualitativen Energieverlauf bei der Rotation einer Aminogruppe.

Das Energieminimum liegt bei der durchgehend konjugierten Konformation da, wo beide H-Atome um 30° aus der Ringebene herausragen und das nichtbindende Orbital am Stickstoff sich senkrecht zur Ringebene befindet (I).

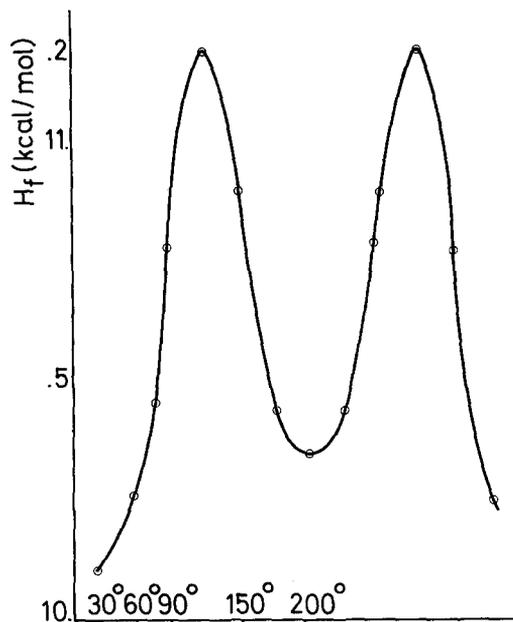


Fig. 3. Qualitativer Energieverlauf bei der Rotation einer Aminogruppe in *p*-Phenyldiamin (7)

Verbindungen, die ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom enthalten

In einer vorläufigen Mitteilung [14] wurde die Rotation um die C–N-Bindung als Mechanismus für die Isomerisierung der Nitrosoaromaten angenommen. Die bei der Berechnung der Nitrosoaromaten auftretende Divergenz war selbst mit den verschiedensten Start-*p*-Matrizen [5d] unvermeidlich. Die Abschätzung der Inversionsbarriere erfolgte aus den für H–N=O und Alkylnitroso-Verbindungen errechneten Werten.

Im Falle der Alkylnitroso-Verbindungen deutet die Zahl der erhaltenen π -Orbitale (die virtuellen Molekülorbitale mitbetrachtet) auf eine Hyperkonjugation der Methyl- und Äthyl-Gruppe zu dem N=O-Rest hin. Sie wächst von 2 bei H–N=O über 4 bei H₃C–N=O zu 5 beim H₃C–H₂C–N=O. Die π -Molekülorbitalkoeffizienten von zwei der drei Wasserstoffatome einer Methylgruppe sind dem Betrag nach gleich aber mit verschiedenem Vorzeichen. Das dritte H-Atom hat den Koeffizienten 0,0. Eine ähnliche Hyperkonjugation ist bei den Methyl- und Äthyl-Estern der salpetrigen Säure zu finden [15].

Beim Phenylazomethin (Fig. 1, I) nimmt die Energie der besetzten π -Orbitale beim Übergang zum linearen Zustand um 0,03–0,14 eV zu. Die Ladungsdichte bleibt außer am CH₂ Kohlenstoff ($\Delta q = -0,071$), am Stickstoff ($\Delta q = 0,135$) und an dem an Stickstoff gebundenen Arylkohlenstoff ($\Delta q = 0,1$) in erster Näherung konstant.

Acknowledgements. Alle Berechnungen wurden mit einem MINDO/1-Programm von Baird und Dewar [5] durchgeführt. Die Diagonalisierung der *F*-Matrix und die Berechnung der Eigenvektoren und Eigenwerte führte die SDIAG 2-Subroutine der Arbeitsgruppe für Quantenchemie am Max-Planck-Institut für Astrophysik, München, aus. Der Autor dankt Herrn Prof. H. Preuss für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1a. Wepster, B. M.: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 1171 (1952).
- b. van der Krogt, S. M. H., Wepster, B. M.: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **74**, 161 (1955).
- c. Sutton, L. E.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **133**, 668 (1931); *Trans. Faraday Soc.* **30**, 789 (1934).
- 2a. Coulson, C. A.: *Valance*, Oxford: University Press 1961.
- b. Julg, A., Carlos, P.: *J. Chim. physique* **62** (10), 1134 (1965).
- c. Bloor, J. E., Breen, D. L.: *J. physic. Chem.* **72** (2), 716 (1968).
- d. Dewar, M. J. S., Shanshal, M.: *J. chem. Soc. (London)*, im Druck.
- 3a. Fischer-Hjalmars, I.: *Arkiv. Fysik* **21**, 123 (1962).
- b. Opik, V., Thomas, T. H.: *Molecular Physics* **10** (3), 289 (1966).
- c. Nishimoto, K., Forster, L. S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4** (2), 155 (1966).
- d. Kier, L. B.: *Tetrahedron Letters* **37**, 3273 (1965).
- e. Klössinger, M.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 236 (1966).
- f. Bloor, J. E., Peradijordi, F.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **1**, 83 (1962).
- g. Kwiatkowski, S., Wozincki, W.: *Tetrahedron Letters* **40**, 2933 (1964).
- h. Nishimoto, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **10**, 65 (1968).
- 4a. Siehe Ref. [2b].
- b. Clark, D. T., Emsley, J. W.: *Molecular Physics* **12** (4), 365 (1967).
- 5a. Dewar, M. J. S., Klopman, G.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3089 (1967).
- b. Baird, N. C., Dewar, M. J. S.: *J. chem. Physics* **50**, 1269 (1969).
- c. — — Sustman, R.: *J. chem. Physics* **50**, 1275 (1969).
- d. Dewar, M. J. S., Shanshal, M., Worley, S. D.: *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3590 (1969).
6. Ohno, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 219 (1964); Klopman, G.: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3300 (1965).
7. Perturbation molecular orbital theory, siehe Dewar, M. J. S.: *The molecular orbital theory for organic chemistry*. New York: McGraw-Hill Company 1969.
8. Streitwieser, A., Jr.: *Molecular orbital theory for organic chemists*. New York: John Wiley's and Sons Inc. 1961.
9. Siehe Ref. [7].
10. Weston, R. E., Jr.: *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2645 (1954).
11. Die Hückel MO-Koeffizienten sind aus der Sammlung Heilbronner-Straub. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1966, entnommen.
12. Dewar, M. J. S., Shanshal, M.: *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3654 (1969).
13. Shanshal, M.: Unpublizierte Arbeit.
14. — *Z. Naturforsch.* **25b**, 1063 (1970).
15. — Unpublizierte Arbeit.

Dr. M. Shanshal
Institut für Theoretische Physikalische Chemie
Universität Stuttgart
BRD-7 Stuttgart, Relebergstr. 32, Deutschland