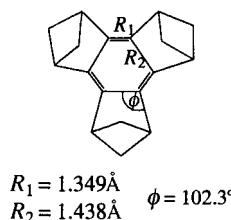


- [15] Die Wechselwirkungen zwischen einem zweiwertigen Selenatom und einer Aminogruppe sind detailliert untersucht worden: a) M. Iwaoka, S. Tomoda, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *67*, 125–130; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8077–8084. Siehe auch Lit. [3c].  
 [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.  
 [17] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRIDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande, **1992**.  
 [18] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, *The DIRIDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande, **1994**.

## Läßt sich die Frage nach der Tendenz des $\pi$ -Elektronensystems von Benzol zur Abweichung von der $D_{6h}$ -Symmetrie mit Hilfe von Strukturobservablen beantworten?\*\*

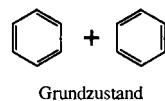
Avital Shurki und Sason Shaik\*

Bisher wurden viele Berechnungen durchgeführt, die beweisen sollten, daß die endgültige  $D_{6h}$ -Symmetrie von Benzol vom  $\sigma$ -Gerüst bestimmt wird, während die  $\pi$ -Elektronen eine davon abweichende,  $D_{3h}$ -symmetrische Struktur bilden.<sup>[1]</sup> Doch ohne experimentelle Größen, die die Vorstellung einer solchen  $\pi$ -Elektronendichteverzerrung stützen, sind diese Aussagen nur von begrenztem Wert. Wie vor kurzem gezeigt werden konnte, ist die Frequenz der  $b_{2u}$ -symmetrischen Schwingung im angeregten  $^1B_{2u}$ -Zustand eine für diesen Zweck geeignete Observable,<sup>[1b, 2]</sup> aber zusätzlich wäre eine eher „chemische“ Observable wie die Molekülstruktur wünschenswert. Die faszinierenden Synthesen von Cyclohexatrienomotiven<sup>[3, 4]</sup> wie **1**,<sup>[3b]</sup> bei denen starke Bindungslängenalternanz auftritt, schufen nun die Voraussetzung dafür, eine Beziehung zwischen Molekülstruktur und  $\pi$ -Elektronendichteverzerrung herzustellen und daraus wiederum Strukturvorhersagen abzuleiten.

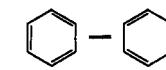


$R_1 = 1.349 \text{ \AA}$     $\phi = 102.3^\circ$   
 $R_2 = 1.438 \text{ \AA}$

Unser Ansatz, die erforderliche Beziehung zwischen  $\pi$ -Elektronendichteverzerrung und Strukturcharakteristika zu knüpfen, beruht auf den Strukturmerkmalen des Grundzustands und des angeregten  $^1B_{2u}$ -Zustands von Benzol. Diese beiden Zustände eines Benzolderivats werden als bindende bzw. antibindende Kombination der Kekulé-Strukturen beschrieben (Schema 1).<sup>[1b, 5]</sup> Sie sind also das Ergebnis einer vermiedenen Kreuzung, d.h. sie folgen aus einem resonanten Mischen entlang der zu Bindungslängenalternanz führenden Schwingungsmoden ( $b_{2u}$  für Benzol<sup>[1b]</sup>). Als Zwillingszustände sollten sie sich entlang dieser Schwingungsmoden wie Bild und Spiegelbild verhalten. Wir haben deshalb die Eigenschaften dieser beiden Zustände für



Grundzustand



angeregter Zustand vom  $^1B_{2u}$ -Typ

Schema 1. Beschreibung des Grundzustands und des  $^1B_{2u}$ -Zustands von Benzol als Linearkombination von Kekulé-Strukturen.

die Zielmoleküle **1**<sup>[3b]</sup> und **2**<sup>[8]</sup> berechnet.<sup>[6]</sup> Die Grundzustände ( $^1A'_1$  bzw.  $^1A'$ ) wurden auf dem Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Niveau, dem Møller-Plesset-Niveau MP2 und dem Hybrid-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Niveau B3LYP berechnet.<sup>[9]</sup> Die Berechnungen mit den beiden letzten Methoden sollten sicherstellen, daß die Lokalisierung der Bindungen nicht auf Unzulänglichkeiten der RHF-Methode zurückzuführen ist. Die  $^1B_{2u}$ -ähnlichen angeregten Zustände ( $^1A'_1$  bzw.  $^1A'$ ) wurden mit Konfigurationswechselwirkungsmethoden unter Berücksichtigung von Einfachanregungen (CIS) berechnet, was sich für derartige Zustände bereits als nützlich erwiesen hatte.<sup>[10]</sup> Die Ergebnisse für **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

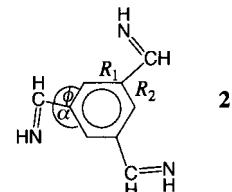


Tabelle 1. Experimentell bestimmte und berechnete Winkel  $\phi$  [ $^\circ$ ], Bindungslängen  $R_1$  und  $R_2$  [ $\text{\AA}$ ] und Bindungslängenalternanzen  $\Delta R$  von **1** in Grund- und angeregtem Zustand[a].

Nr.	Methode	$\phi$	$R_1$	$R_2$	$\Delta R$
<i>Grundzustand (<math>^1A'_1</math>)</i>					
1	Röntgenbeugung[3b]	102.3	1.349	1.438	0.089
2	HF/STO-3G	101.6	1.339	1.448	0.109
3	HF/6-31G	102.0	1.346	1.443	0.097
4	HF/6-31G(d)[3b]	101.8	1.344	1.440	0.096
5	HF/6-31G(dp)	101.8	1.342	1.441	0.099
6	MP2/6-311G(dp)[b]	102.2	1.377	1.431	0.054
7	B3LYP/6-311G(dp)[b]	102.0	1.361	1.440	0.079
<i>angeregter Zustand (<math>^1A'_1</math>)</i>					
8	CIS/STO-3G	102.1	1.411	1.428	0.017
9	CIS/6-31G	102.4	1.406	1.426	0.020
10	CIS/6-31G(d)	102.3	1.407	1.419	0.012
11	CIS/6-31G(dp)	102.3	1.407	1.419	0.012

[a] Zur Definition von  $R_1$ ,  $R_2$  und  $\phi$  siehe die Formel von **1**;  $\Delta R = R_2 - R_1$ .

[b] Nahezu identisch mit den Ergebnissen der MP2- und DFT-Berechnungen in Lit. [3b]. [c] Dieser Zustand entspricht dem angeregten  $^1B_{2u}$ -Zustand von Benzol (Schema 1).

In Einklang mit dem experimentellen Befund (Nr. 1) und den Ergebnissen früherer Berechnungen<sup>[3b, c]</sup> belegen unsere Werte (Nr. 2–7), daß im Grundzustand von **1** signifikante Bindungslängenalternanz auftritt. Im angeregten  $^1A'_1$ -Zustand dagegen weisen die Berechnungen auf eine sehr geringe Bindungslängenalternanz hin (Nr. 8–11); sie ist etwa eine Größenordnung kleiner als die im Grundzustand. Es ist daher offensichtlich, daß in **1** der  $^1B_{2u}$ -ähnliche angeregte Zustand, der durch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung entsteht, nahezu symmetrisch ist und nicht die Cyclohexatrienstruktur des Grundzustands hat. Was sind die Ursachen für diesen Strukturwechsel?

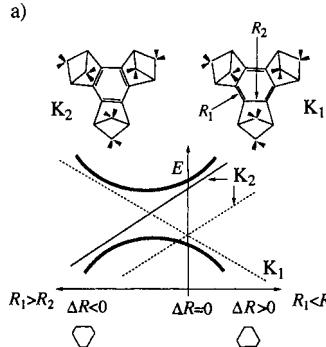
Schema 2 bietet eine mögliche Erklärung für das Verhalten der beiden Zustände. In Schema 2a ist das Verhalten der nur die  $\pi$ -Elektronen umfassenden Kekulé-Strukturen  $K_1$  und  $K_2$  von **1** entlang der Schwingungsmoden, die zu Bindungslängenalternanz führt, gezeigt.<sup>[1b]</sup> Die gestrichelten Linien beschreiben die Situation für Benzol, bei dem sich die Kekulé-Strukturen bei  $R_1 = R_2$  ( $\Delta R = 0$ ) schneiden. In **1** liegen die C–H-Bindungen der bicycli-

[\*] Prof. S. Shaik, A. Shurki  
Department of Organic Chemistry  
and

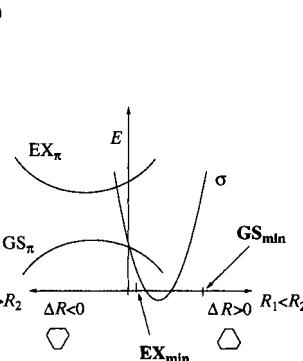
The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry  
The Hebrew University, 91904 Jerusalem (Israel)  
Telefax: Int. + 972/6585345  
E-mail: sason@shiva02.ch.huji.ac.il

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation, gegründet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, gefördert.

a)



b)



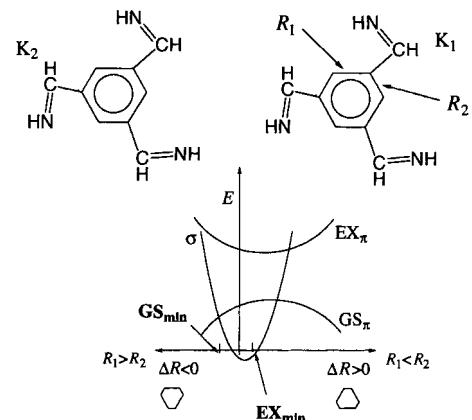
Schema 2. Verhalten der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Energiekurven von **1** entlang der zu Bindungslängenalternanz führenden Schwingungsmodus. Für Einzelheiten siehe Text.

schen Einheiten oberhalb und unterhalb des Benzolkerns und werden daher von dessen  $\pi$ -Orbitalen abgestoßen. Dabei ist die Abstoßung bei  $K_2$  größer, weshalb seine Energie (feine durchgezogene Linie in Schema 2a) höher wird als die von  $K_1$ . Diese Anhebung von  $K_2$  verschiebt den Schnittpunkt der beiden Kekulé-Geraden zu einer Geometrie hin, bei der  $R_1 > R_2$  (d. h.  $\Delta R < 0$ ) gilt. Durch resonantes Mischen vermeiden die Kekulé-Strukturen das Kreuzen und bilden die delokalisierten Grund- und angeregten Zustände, die in Schema 2a durch fette durchgezogene Linien dargestellt sind. Die untere  $\pi$ -Kurve, die der bindenden Kombination der beiden Kekulé-Strukturen (also dem Grundzustand) entspricht, hat ein Maximum bei  $R_1 > R_2$  ( $\Delta R < 0$ ); die obere  $\pi$ -Kurve beschreibt den angeregten Zustand, der durch die antibindende Kombination der beiden Kekulé-Strukturen entsteht und ein Minimum bei  $R_1 > R_2$  ( $\Delta R < 0$ ) oberhalb des Maximums des Grundzustands aufweist.

In Schema 2b sind die beiden  $\pi$ -Kurven ( $GS_\pi$  und  $EX_\pi$ ) zusammen mit der  $\sigma$ -Kurve gezeigt. Wie bereits diskutiert,<sup>[1a], 11 – 13]</sup> führt die Winkelspannung dazu, daß das  $\sigma$ -Minimum bei  $R_1 < R_2$  ( $\Delta R > 0$ ) liegt, wobei  $\Delta R$  mit der Abnahme des endocyclischen Winkels  $\phi$  vom idealen Wert  $120^\circ$  in Benzol größer wird. Da jedoch, wie wir gezeigt haben,<sup>[1a]</sup> die  $\sigma$ -Elektronendichte kaum verzerrt ist, liegt das  $\sigma$ -Minimum sehr nahe bei der  $D_{6h}$ -Geometrie ( $\Delta R = 0$ ). Wenn es sich also lediglich um einen  $\sigma$ -Effekt handelt, dürfte der Grundzustand von **1** nur eine minimale Bindungslängenalternanz zeigen. Die Gesamtenergie des Grundzustands ergibt sich als Summe der  $\sigma$ -Kurve mit einem Maximum und der  $\pi$ -Kurve mit einem Maximum. Diese Summe verschiebt das Minimum des Grundzustands ( $GS_{min}$ ) relativ zum  $\sigma$ -Minimum zu stärkerer Bindungslängenalternanz im Sinne von  $R_1 < R_2$  ( $\Delta R > 0$ ). Im Gegensatz dazu ist die Gesamtenergie des angeregten Zustands die Summe zweier Kurven mit Minima –  $\sigma$  und  $\pi$ . Folglich wird das Minimum des angeregten Zustands ( $EX_{min}$ ) zwischen den  $\sigma$ - und  $\pi$ -Minima liegen und eine sehr viel geringere Bindungslängenalternanz aufweisen als das Grundzustandsminimum oder gar keine. Somit ist das entgegengesetzte Verhalten von Grund- und zugehörigem angeregtem Zwillingszustand eine Folge der vermiedenen Kreuzung im  $\pi$ -Zustandsdiagramm und mit der Tendenz der  $\pi$ -Elektronendichte im Grundzustand zur Verzerrung, erhöht durch die abstoßende Wechselwirkung mit der bicyclischen Brücke, verknüpft. Hätte die  $GS_\pi$ -Kurve wie die  $EX_\pi$ -Kurve ein Minimum, ergäbe sich auch im Grundzustand eine minimale Bindungslängenalternanz.

Dieses Modell kann nun auf Molekül **2** übertragen werden. Hier führt die  $\sigma$ -Abstoßung zwischen den NH-Gruppen und den *ortho*-Wasserstoffatomen des Benzolrings zu einer Ver-

größerung des Winkels  $\alpha$  und einer Verkleinerung des Winkels  $\phi$ . Nach früheren Untersuchungen<sup>[1a], 11, 12]</sup> verschiebt sich das  $\sigma$ -Minimum, allerdings sehr wenig,<sup>[1a]</sup> in Richtung  $R_1 < R_2$  ( $\Delta R > 0$ ) (Schema 3). Die  $\pi$ -Wechselwirkung der C=NH-Gruppen mit dem Benzolkern wird nun  $K_1$  relativ zu  $K_2$  anheben.



Schema 3. Verhalten der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Energiekurven von **2** entlang der zu Bindungslängenalternanz führenden Schwingungsmodus. Für Einzelheiten siehe Text.

Mit der gleichen Argumentation wie für Schema 2a wird durch diesen  $\pi$ -Effekt der (vermiedene) Kreuzungspunkt der  $\pi$ -Kurven in Richtung  $R_1 < R_2$  ( $\Delta R > 0$ ) verschoben, d. h. exakt entgegengesetzt zur Verschiebungsrichtung bei Molekül **1**. Der Grundzustand, der die Summe einer  $\sigma$ -Kurve, die ein Minimum aufweist und einer  $\pi$ -Kurve mit einem Maximum ist, wird ein Minimum ( $GS_{min}$ ) links vom  $\sigma$ -Minimum durchlaufen, für das gilt  $R_1 > R_2$  ( $\Delta R < 0$ ). Im Gegensatz dazu wird der angeregte Zustand – die Summe zweier Kurven mit Minima – ein Minimum ( $EX_{min}$ ) zwischen den beiden Kurvenminima aufweisen, das im Bereich  $\Delta R > 0$  liegt.

Diese Vorhersage wird durch die berechneten Daten in Tabelle 2 gestützt. Der Grundzustand weist eine geringfügige Bindungslängenalternanz (mit negativem Vorzeichen, d. h.  $\Delta R < 0$ )

Tabelle 2. Berechnete Winkel  $\phi$  [ $^\circ$ ], Bindungslängen  $R_1$  und  $R_2$  [ $\text{\AA}$ ] und Bindungslängenalternanzen  $\Delta R$  von **2** in Grund- und angeregtem Zustand [a].

Nr.	Methode	$\phi$	$R_1$	$R_2$	$\Delta R$
<i>Grundzustand (<math>^1A'</math>)</i>					
1	HF/6-31G	119.6	1.398	1.382	-0.016
2	HF/6-31G(d)	119.5	1.399	1.378	-0.021
3	B3LYP/6-311G(dp)	119.6	1.405	1.390	-0.015
<i>angeregter Zustand (<math>^1A'</math>)</i> [b]					
4	CIS/6-31G	119.7	1.412	1.417	0.005
5	CIS/6-31G(d)	119.6	1.410	1.416	0.006

[a] Zur Definition von  $R_1$ ,  $R_2$  und  $\phi$  siehe die Formel von **2**;  $\Delta R = R_2 - R_1$ .

[b] Dieser Zustand entspricht dem angeregten  ${}^1B_{2u}$ -Zustand von Benzol (Schema 1).

auf, und die Alternanz im angeregten Zustand hat das umgekehrte Vorzeichen. Somit ist diese geringe, aber entgegengesetzte Bindungslängenalternanz von Grund- und angeregtem Zustand – wie mit dem qualitativen Modell vorhergesagt – eine Folge des Verhaltens der  $\pi$ -Elektronen entlang der zu Bindungslängenalternanz führenden Schwingungsmodus.

Diese Beziehung zwischen Verzerrung und Struktur kann quantitativ formuliert werden. Mit der Annahme, daß die Gesamtenergie eine Summe der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Energien ist, die einen parabolischen Verlauf entlang der Bindungslängenalternanz-

Koordinate  $\Delta R$  aufweisen, erhält man Gleichung (1), in der die Symbole  $k$  für die entsprechenden Kraftkonstanten stehen.

$$\delta R_{(\sigma+\pi)\min} = k_\pi \delta R_\pi / (k_\pi + k_\sigma) \quad (1)$$

Mit  $\delta R$  wird die Verschiebung relativ zum Minimum der  $\sigma$ -Kurve auf der  $\Delta R$ -Koordinate bezeichnet.<sup>[14]</sup> Der Nenner in Gleichung (1) ist immer positiv, da  $k_\delta$  stets positiv und größer als  $k_\pi$  ist; das Vorzeichen des Zählers hängt vom Vorzeichen von  $k_\pi$  ab. Die vermiedene Kreuzung, durch die die  $\pi$ -Kurven entstehen, hat zur Folge, daß  $k_\pi$  für den Grundzustand negativ und für den angeregten Zustand positiv ist. Daraus ergibt sich, daß die Strukturverzerrung  $\delta R_{(\sigma+\pi)\min}$  für die beiden Zustände entgegengesetzt ist. Da zudem der Nenner für den Grundzustand klein ( $k_\pi < 0$ ) und für den angeregten Zustand groß ( $k_\pi > 0$ ) ist, sagt Gleichung (1) außerdem voraus, daß im Grundzustand signifikante Bindungslängenalternanz unter geeigneten Bedingungen (beispielsweise bei **1**) eintritt, während der entsprechende angeregte Zustand kaum alternierende Bindungslängen aufweisen und eine lokale  $D_{6h}$ -Symmetrie beibehalten wird. Diese Vorhersagen, die durch quantitative Berechnungen gestützt werden, sind experimenteller Überprüfung zugänglich.

Wir haben zu Beginn darauf hingewiesen, wie wichtig eine Beziehung zwischen der Verzerrung der  $\pi$ -Elektronendichte und einer chemischen Observablen wäre. Diese Arbeit ist ein wichtiger Schritt in diese Richtung, indem eine einfache, Voraussagen ermöglichte Beziehung zwischen der Tendenz zur  $\pi$ -Elektronendichteverzerrung und dem Muster der Bindungslängenalternanz in Grund- und zugehörigem kovalentem angeregtem Zustand (Schema 1) bei starren und verzerrten Benzolderivaten aufgestellt wird. Zusammen mit den Charakteristika der Schwingungsmoden, die zu Bindungslängenalternanz führt, stehen in den beiden Benzolzuständen<sup>[1, 15]</sup> somit wohldefinierte Observable zur Untersuchung des Einflusses von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen in Benzol und seinen Derivaten auf die Struktur zur Verfügung.

Eingegangen am 10. März,  
ergänzte Fassung am 28. Mai 1997 [Z10217]

**Stichwörter:** Benzol · Bindungslängenalternanz · Cyclohexatrien · Gespannte Ringe

- [1] a) P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760; b) S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *ibid.* **1996**, *118*, 666; siehe auch c) K. Jug, A. Köster, *ibid.* **1990**, *112*, 6772; d) A. Gobbi, Y. Yamaguchi, G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 27.
- [2] Y. Haas, S. Zilberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5387.
- [3] a) K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583; b) H. B. Bürgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1454; c) N. L. Frank, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102.
- [4] a) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150; b) R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1478; c) F. Cardullo, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, *108*, 347 bzw. **1996**, *35*, 339.
- [5] E. C. da Silva, J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3866.
- [6] Bei den Berechnungen wurden mehrere Niveaus und Basissätze verwendet, um die Selbstkonsistenz zu belegen. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm paket GAUSSIAN'94 durchgeführt[7]. Für **1** wurden eine Geometrioptimierung und Frequenzberechnungen durchgeführt. Für die Geometrioptimierung bei **2** wurde  $C_{3h}$ -Symmetrie angenommen, um die Rotation der Substituenten zu vermeiden. Der angeregte  $^1A'$ -Zustand ( $^1B_{2u}$ -ähnlich) von **2** resultiert unabhängig vom Theorie niveau immer als erster angeregter Zustand, während er bei **1** der zweite ist, außer auf dem STO-3G-Niveau, auf dem er als erster angeregter Zustand vorausgesagt wird.
- [7] Gaussian 94, Revision D.4: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G.

Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Navayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.

- [8] Eine 2 sehr verwandte Struktur wurde von T. M. Krigowski, R. Anulewicz, P. C. Hiberty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8533, diskutiert.
- [9] a) M. Merchán, E. Ortí, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 136; b) J. Almlöf, T. H. Fischer, P. G. Gassman, A. Ghosh, M. Häser, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10964.
- [10] a) S. Zilberg, Y. Haas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 20; b) S. Zilberg, S. Kendler, Y. Haas, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10869.
- [11] A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8277.
- [12] E. D. Jemmis, B. Kiran, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9006.
- [13] Für ein solches verzerrtes  $\sigma$ -Gerüst siehe L. D. Mohler, K. P. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1151.
- [14]  $\delta R$  ist definiert als  $\Delta R - \Delta R_{\min}$ . Mit dieser Definition und parabolischen Gleichungen für die Energierkurven erhält man für die  $\sigma$ -Kurve  $E_\sigma = 0.5 k_\sigma (\delta R)^2$  und für die  $\pi$ -Kurve  $E_\pi = 0.5 k_\pi (\delta R - \delta R_\pi)^2 + \text{const}$ . Dabei bezeichnet  $\delta R_\pi$  die Abweichung des Maximums oder Minimums der  $\pi$ -Kurve vom  $\sigma$ -Minimum bei  $\delta R = 0$ . Die Kurve der Gesamtenergie  $E_{\text{ges.}}$  – die Summe der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Energien – ist damit gleich  $0.5 k_\sigma (\delta R)^2 + 0.5 k_\pi (\delta R - \delta R_\pi)^2 + \text{const}$ , und ihr Minimum ist durch Gleichung (1) gegeben.
- [15] a) A. G. Ozkabak, L. Goodman, J. M. Berman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 253; b) für eine Zusammenfassung siehe S. Shaik, S. Zilberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 211.

## Elektronendichteverziebungen und Reaktionskonstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen bei der Analyse von Dediazonierungsreaktionen mit Hilfe dualer Substituentenparameter\*\*

Rainer Glaser,\* Christopher J. Horan und Heinrich Zollinger\*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die  $\sigma\rho$ -Gleichung von Hammett [Gl. (1)]<sup>[1]</sup> hat sich seit 1935 erstaunlich gut auf einige Tausend heterolytische Reaktionen substituierter Benzole anwenden lassen. Die Gründe dafür sind keineswegs offensichtlich. Die Konstanten  $\sigma$  und  $\rho$  in der Hammett-Gleichung beschreiben eine Kombination von induktiven (Feld-) und mesomeren (Resonanz-)Effekten. Man kann deshalb den Schluß ziehen, daß beide Effekte die Reaktivitäten in diesen Umsetzungen in die gleiche Richtung und im gleichen Ausmaß beeinflussen. Man findet dies tatsächlich, wenn man dieselben kinetischen Daten mit einer Duale-Substituentenparameter(DSP)-Beziehung auswertet, wie sie beispielsweise von Taft und Mitarbeitern entwickelt wurde [Gl. (2)].<sup>[2]</sup> Der kinetische Term  $\lg(k_X/k_0)$  beschreibt wie üblich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_X$  des X-substituierten Benzolderivats zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  der unsubstituierten Verbindung. In der Taft-Beziehung treten nun

[\*] Prof. Dr. R. Glaser, Dr. C. J. Horan  
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia  
321 Chemistry Building, Columbia, MO 65211 (USA)  
Telefax: Int. + 573/882-0331  
E-mail: chemrg@showme.missouri.edu

Prof. Dr. H. Zollinger  
Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Auszugsweise vorgetragen auf der Gordon Research Conference zum Thema „Electron Distribution and Chemical Bonding“, Plymouth State College, Plymouth, NH, USA, 2.–7. Juli 1995, und auf der 30. Midwest Theoretical Chemistry Conference, University of Illinois, Urbana-Champaign, IL, USA, 22.–24. Mai 1997.