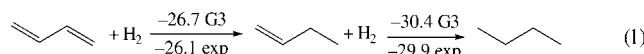


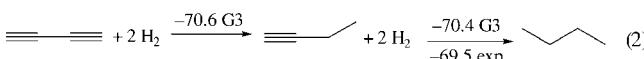
Direkte Bestimmung der konjugativen und hyperkonjugativen Stabilisierung in Diinen, Dienen und verwandten Verbindungen**

Daniel Cappel, Sandor Tüllmann, Andreas Krapp und Gernot Frenking*

Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, wie das 1,3-Butadien, werden durch π -Wechselwirkungen stabilisiert. Kistiakowsky et al. schlugen 1936 vor, dass die Stärke der π -Konjugation durch schrittweise Hydrierung zunächst zum 1-Buten und dann zum *n*-Butan abgeschätzt werden kann [Reaktion (1)].^[1] Der erste Schritt ist 3.8 kcal mol⁻¹ (auf G3-

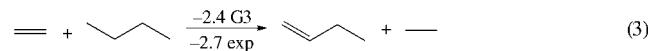


Niveau berechneter Wert 3.7 kcal mol⁻¹)^[2] weniger exotherm als der Folgeschritt, was nach Kistiakowsky et al. ein Maß für die Stärke der π -Konjugation im 1,3-Butadien ist. 1,3-Butadien enthält zwei Paar konjugierender Doppelbindungen und sollte demnach eine stärkere konjugative Stabilisierung erfahren als 1,3-Butadien, das nur ein Paar enthält. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Rogers et al. wurde berichtet, dass die Konjugation im 1,3-Butadien den Wert null hat, da die schrittweise Hydrierung zum *n*-Butan nahezu gleichstark exotherme Werte ergibt [Reaktion (2)].^[3]



Die Ergebnisse von Rogers et al.^[3] wurden in einer nachfolgenden Publikation von Jarowski et al.^[4] bestätigt. Die Daten wurden allerdings unterschiedlich interpretiert, was zu einer kontroversen Diskussion geführt hat.^[5] In der Arbeit von Jarowski et al.^[4] wurde angeführt, dass die bei Rogers et al.^[3] nicht berücksichtigte Hyperkonjugation eine wichtige Rolle für die Thermodynamik der Hydrierungsreaktionen spielt. Hyperkonjugation wurde kürzlich als Ursache für die gestaffelte Konformation des Ethans vorgeschlagen, was jedoch auf Widerspruch stieß.^[6] Jarowski et al.^[4] bestimmten die Stärke der Hyperkonjugation durch Vergleich der Hydrierwärmen von Ethylen und 1-Buten mit den Werten für Acetylen und 1-Butin. Demnach ist die hyperkonjugative Stabilisierung durch eine Ethylgruppe im Acetyl-

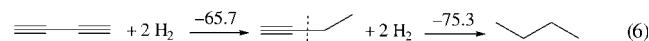
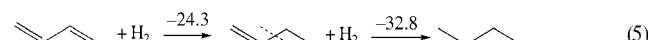
len 2.5–3.0 kcal mol⁻¹ stärker als im Ethylen. Ein ähnliches Ergebnis wurde mithilfe der isodesmischen Reaktionen (3)



und (4) erzielt, nach denen die hyperkonjugative Stabilisierung einer Dreifachbindung etwa doppelt so hoch ist wie die



Stabilisierung einer Doppelbindung. Die Reaktionsenergien für die Reaktionen (5) und (6), die unter Verwendung von



virtuellen Zwischenstufen unter Ausschaltung von Hyperkonjugation berechnet wurden, zeigen an, dass die Konjugation in 1,3-Butadien sogar etwas stärker ist (9.6 kcal mol⁻¹)^[7] als im 1,3-Butadien (8.5 kcal mol⁻¹). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit früheren theoretischen Untersuchungen.^[8,9]

Die Vorgehensweise in den Arbeiten von Rogers et al.^[3] und von Jarowski et al.^[4] folgt dem Vorschlag von Kistiakowsky,^[1] die Reaktionsenergien der schrittweisen Hydrierung mit der konjugativen Stabilisierung zu korrelieren, wobei in der letzteren Arbeit eine Korrektur zur Erfassung der Hyperkonjugation vorgenommen wird. Jarowski et al.^[4] weisen aber bereits darauf hin, dass beim Vergleich von Hydrierungsenergien nicht nur Konjugationseffekte, sondern auch weitere elektronische und strukturelle Unterschiede zwischen den konjugierten Molekülen und ihren Hydrierungsprodukten erfasst werden. Wir machen darauf aufmerksam, dass die Absolutwerte der konjugativen Stabilisierung der Reaktionen (5) und (6) deutlich von den Werten der Reaktionen (1) und (2) abweichen. Es wäre hilfreich, wenn man eine direkte Bestimmung der intrinsischen konjugativen Stabilisierung in 1,3-Butadien und 1,3-Butadien vornehmen könnte, die auf einer wohldefinierten quantenchemischen Partitionierung der Wechselwirkungsenergie beruht. Ein solcher Versuch wurde 1979 von Kollmar publiziert.^[9] Nach seinen Berechnungen hat die Resonanzstabilisierung im 1,3-Butadien (19 kcal mol⁻¹) etwa den doppelten Wert wie im 1,3-Butadien (9.7 kcal mol⁻¹). Dies entspricht der chemischen Intuition, nach der zwei konjugierende π -Systeme doppelt so stark sein sollten wie ein System. Die Werte stammen aus Vergleichsberechnungen der beiden Moleküle mit hypothetischen Referenzstrukturen, die keine Resonanzwechselwirkung zwischen den Acetylen- bzw. Ethylen-Einheiten aufweisen. Noch besser wäre es, wenn man die tatsächlichen $\text{C}\equiv\text{CH}$ - und $\text{HC}\equiv\text{CH}_2$ -Fragmente für die Bestimmung der konjugativen Stabilisierung heranziehen würde.

[*] D. Cappel, S. Tüllmann, Dipl.-Chem. A. Krapp, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5566
E-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hier berichten wir über eine Energiedekompositionsanalyse (EDA)^[10] der C-C-Wechselwirkungen in 1,3-Butadien, 1,3-Butadiin und verwandten Verbindungen. Die EDA ermöglicht eine direkte Bestimmung der intrinsischen konjugativen und hyperkonjugativen Stabilisierung, die durch das Mischen der besetzten und unbesetzten Orbitale der wechselwirkenden Fragmente entsteht. Die EDA hat sich als eine Methode bewährt, mit deren Hilfe wichtige Informationen über die Natur der Bindung in Molekülen der Hauptgruppenelemente^[11] und der Übergangsmetalle^[12] zugänglich sind. Sie wurde bereits an anderen Stellen detailliert beschrieben^[10-12] und soll hier nur kurz vorgestellt werden. Die EDA teilt die Bindungsbildung zwischen den wechselwirkenden Fragmenten in drei Teilschritte auf, die auf plausible Weise interpretiert werden können. Im ersten Schritt werden die wechselwirkenden Fragmente, die mit der Geometrie des Gesamt moleküls getrennt berechnet werden, mit ihrer eingefrorenen Elektronendichte überlagert. Hieraus ergibt sich die quasiklassische elektrostatische Anziehung ΔE_{elstat} . Im zweiten Schritt wird die Produktwellenfunktion in eine antisymmetrische Funktion bezüglich des Koordinatenaustauschs zweier Elektronen transformiert und renormiert. Dies ergibt den als Pauli-Repulsion bezeichneten abstoßenden Term ΔE_{Pauli} . Im dritten Schritt relaxieren die Wellenfunktion und damit die Molekülorbitale in ihre optimale Form. Dies ergibt den Ausdruck für die stabilisierenden Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} , der noch in die Beiträge von Orbitalen unterschiedlicher Symmetrie unterteilt werden kann. Dieser Schritt ist für die vorliegende Untersuchung von entscheidender Bedeutung. Die Summe der drei Terme $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ergibt die Gesamtwechselwirkungsenergie ΔE_{int} . Wir weisen darauf hin, dass dieser Ausdruck nicht identisch ist mit der Bindungsdissoziations-

energie, da für ΔE_{int} die Relaxierung der Fragmente in ihre Gleichgewichtsgeometrie beim Bindungsbruch nicht erfasst wird.

Die Tabelle 1 zeigt die EDA-Ergebnisse der berechneten Moleküle.^[13] Die zentrale C-C-Bindung verbindet in allen Fällen die wechselwirkenden Fragmente, die im elektronischen Dublettzustand mit einem ungepaarten Elektron im σ -Orbital berechnet wurden. Die C-C-Bindung im 1,3-Butadiin hat erwartungsgemäß eine stärkere Wechselwirkungsenergie ($\Delta E_{\text{int}} = -176.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) als im 1,3-Butadien ($\Delta E_{\text{int}} = -128.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und entsprechend einen kleineren elektrostatischen Charakter (1,3-Butadiin 33.9%; 1,3-Butadien 42.8%).^[14] Der größte anziehende Beitrag zur C-C-Bindung stammt in beiden Molekülen vom Orbitalterm ΔE_{orb} . Die Aufteilung der C-C-Orbitalwechselwirkung in σ - und π -Anteile zeigt, dass die σ -Bindung stärker als die π -Bindung ist. Wir möchten darauf hinweisen, dass die σ -Bindung im 1,3-Butadien ($\Delta E_{\sigma} = -207.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) stärker ist als im 1,3-Butadiin ($\Delta E_{\sigma} = -178.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dies kommt daher, dass die σ -Bindung zwischen den Fragmenten im 1,3-Butadiin lediglich aus der C-C- σ -Bindung besteht, während die σ -Bindung im 1,3-Butadien zusätzliche Beiträge durch die hyperkonjugativen Wechselwirkungen der C-H- und der terminalen C-C-Bindungen aufweist. Die σ -Bindung im 1,3-Butadiin hat nur Beiträge aus der Mischung zwischen den 2s- und 2p(σ)-Atomorbitalen (AOs) der Kohlenstoffatome, während die σ -Bindung im 1,3-Butadien weitere Anteile von den horizontalen 2p(π)-AOs der Kohlenstoffatome und dem 1s-AO der Wasserstoffatome aufweist. Die Summe der anziehenden Orbitalwechselwirkungen im 1,3-Butadien ist daher etwas größer ($\Delta E_{\text{orb}} = -227.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) als im 1,3-Butadiin ($\Delta E_{\text{orb}} = -223.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die elektrostatische Anziehung im 1,3-Butadien ($\Delta E_{\text{elstat}} = -169.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist ebenfalls

Tabelle 1: Ergebnisse der Energiedekompositionsanalyse auf BP86/TZ2P-Niveau. Energiewerte in kcal mol^{-1} .

	HCC-CCH	$\text{H}_2\text{CCH-CHCH}_2$	HCC-CH_3	$\text{HCC-C(CH}_3)_3$	$\text{H}_2\text{CCH-CH}_3$	$\text{H}_2\text{CCH-C(CH}_3)_3$	HCC-CHCH_2	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$
Symmetrie	$D_{\infty h}$	C_{2h}	C_{3v}	C_{3v}	C_s	C_s	C_s	D_{3d}	D_{3d}
ΔE_{int}	-176.0	-128.5	-143.6	-133.1	-119.4	-108.8	-150.2	-93.2	-114.8
ΔE_{Pauli}	161.8	268.4	176.5	219.1	228.9	267.9	209.4	253.6	200.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-114.6 (33.9%)	-169.9 (42.8%)	-125.5 (39.2%)	-151.8 (43.1%)	-147.5 (42.4%)	-171.8 (45.6%)	-143.1 (39.8%)	-163.5 (47.2%)	-131.3 (41.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-223.3 (66.1%)	-227.0 (57.2%)	-194.6 (60.8%)	-200.4 (56.9%)	-200.7 (57.6%)	-204.9 (54.4%)	-216.4 (60.2%)	-183.2 (52.8%)	-184.2 (58.4%)
$\Delta E_{\sigma}^{[b]}$	-178.3 (79.8%)	-207.5 (91.4%)	-174.6 (89.7%)	-179.8 (89.7%)	-191.5 (95.4%)	-195.4 (95.4%)	-195.9 (90.5%)	-171.0 ^[d] (93.3%)	-174.3 (94.6%)
$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	-45.0 (20.2%)	-19.5 (8.8%)	-20.1 (10.3%)	-20.6 (10.3%)	-9.3 (4.6%)	-9.5 (4.6%)	-20.5 (9.5%)	-11.6 ^[d] (6.4%)	-10.0 (5.4%)
ΔE_{prep}	5.4	13.0	13.1	14.5	17.2	18.8	23.8	30.2	21.8
$\Delta E^{[c]} (= -D_e)$	-170.6	-115.5	-130.5	-118.6	-102.2	-90.0	-126.4	-63.0	-93.0
$r(\text{C-C}) [\text{\AA}]$	1.361	1.453	1.456	1.469	1.500	1.516	1.419	1.591	1.532

[a] Die Prozentwerte geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ wieder. [b] Die Prozentwerte geben den Anteil an den Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} wieder. [c] $\Delta E = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}}$. [d] Ein kleiner Beitrag von $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ stammt aus Orbitalen mit δ -Symmetrie.

größer als im 1,3-Butadiin ($\Delta E_{\text{elstat}} = -114.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), obwohl die zentrale C-C-Bindung im 1,3-Butadien etwas länger ist (1.453 Å) als im 1,3-Butadiin (1.361 Å). Dies kann damit erklärt werden, dass sich das ungepaarte Elektron im $\cdot\text{HC}\equiv\text{CH}_2$ -Fragment in einem sp^2 -hybridisierten Orbital befindet, das aufgrund seiner größeren Ausdehnung eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am nächstgelegenen Kohlenstoffkern des anderen Fragments hat als das ungepaarte Elektron im kompakteren sp -Orbital des $\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ -Fragments.

Das wichtigste Ergebnis der EDA sind die berechneten Werte für ΔE_{π} , da diese ein direktes Maß für die π -Konjugation im 1,3-Butadiin und 1,3-Butadien sind. Tabelle 1 zeigt, dass die konjugative Stabilisierung im 1,3-Butadiin ($\Delta E_{\pi} = -45.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) mehr als doppelt so stark ist wie im 1,3-Butadien ($\Delta E_{\pi} = -19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dieses Ergebnis erscheint vernünftig, da die Konjugation der beiden π -Systeme im 1,3-Butadiin über einen kürzeren C-C-Abstand erfolgt als im 1,3-Butadien.

Wie stark ist die Hyperkonjugation im 1-Butin und 1-Buten? Die Hyperkonjugation der Mehrfachbindungen mit den $p(\pi)$ -Orbitalen der benachbarten Kohlenstoffatome erfolgt in beiden Fällen über zwei C-H- und eine C-C-Bindung. Um die Frage nach der Stärke der hyperkonjugativen Donor- bzw. Acceptorfähigkeit von C-H- und C-C-Bindungen zu beantworten, haben wir zunächst die C-C-Bindungen im Propin $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ und im trimethylsubstituierten 3,3-Dimethyl-1-buten $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3$ analysiert. Tabelle 1 zeigt, dass die Hyperkonjugation der C-H-Bindungen im Propin recht stark ist ($\Delta E_{\pi} = -20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die hyperkonjugative Stabilisierung im $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3$ ist sogar noch etwas größer ($\Delta E_{\pi} = -20.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), obwohl die C-C-Bindung etwas länger ist als im Propin. Daraus folgt, dass die hyperkonjugative Stabilisierung von Mehrfachbindungen durch C-C-Bindungen stärker ist als durch C-H-Bindungen. Interessanterweise ist die hyperkonjugative Stabilisierung der entarteten π -Systeme in $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ und $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3$ sogar etwas stärker als die konjugative Stabilisierung im 1,3-Butadien ($-19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), das eine nahezu gleichlange C-C-Bindung aufweist (1.453 Å) wie $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ (1.456 Å) und $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3$ (1.469 Å).

Wir haben auch die Hyperkonjugation im Propen $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CHCH}_3$ und in seinem trimethylsubstituierten Derivat $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CHCMe}_3$ analysiert. Die berechneten ΔE_{π} -Werte (Tabelle 1) für $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CHCH}_3$ ($\Delta E_{\pi} = -9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und für $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CHCMe}_3$ ($\Delta E_{\pi} = -9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) belegen, dass die hyperkonjugative Stabilisierung von C-H- und C-C-Bindungen mit olefinischen Doppelbindungen etwa halb so stark ist wie mit $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen. Dies ist ein vernünftiges Ergebnis, da Alkine zwei π -Komponenten haben, Olefine aber nur eine. Die hyperkonjugative Stabilisierung der C-C-Bindungen ist erneut stärker als die der C-H-Bindungen.

Die Hyperkonjugation in den untersuchten Verbindungen besteht aus der Ladungsdonierung aus besetzten π -Orbitalen der Mehrfachbindungen in unbesetzte π^* -Orbitale der CH_3 - oder CMe_3 -Gruppen sowie aus der Rückdonierung aus besetzten π -Orbitalen von CH_3 oder CMe_3 in die π^* -Orbitale der Mehrfachbindungen. Um herauszufinden, welcher der beiden Beiträge stärker ist, haben wir die einzelnen Komponenten der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Donierungen im Propen und Propin durch

EDA ermittelt, indem wir jeweils die leeren π^* -Orbitale eines Fragments für die Berechnung entfernen. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Beiträge für die Hyperkonjugation wichtig sind, dass aber die Rückdonierung aus den besetzten π -Orbitalen des CH_3 in die π^* -Orbitale der Mehrfachbindungen stärker ist als die Donierung. Im Propen beträgt der berechnete Wert für die π -Donierung $\pi(\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CH}) \rightarrow \pi^*(\text{CH}_3)$ $\Delta E_{\pi} = -4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, wenn die virtuellen π^* -Orbitale im $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ -Fragment gelöscht sind. Demgegenüber beträgt die π -Rückdonierung $\pi^*(\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CH}) \leftarrow \pi(\text{CH}_3)$ nach Entfernung der leeren π^* -Orbitale des CH_3 -Fragments $\Delta E_{\pi} = -6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Mit der gleichen Vorgehensweise erhalten wir für die π -Orbitaldonierung $\pi(\text{HC}\equiv\text{CH}) \rightarrow \pi^*(\text{CH}_3)$ den Wert $\Delta E_{\pi} = -9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ nach Löschung der π^* -Orbitale des $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Die π -Rückdonierung $\pi^*(\text{HC}\equiv\text{CH}) \leftarrow \pi(\text{CH}_3)$ wurde nach Entfernen der π^* -Orbitale des CH_3 zu $\Delta E_{\pi} = -12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet.

Wir haben auch die Stärke der Konjugation zwischen der Dreifach- und der Doppelbindung im But-1-en-3-in $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ berechnet. Die Tabelle 1 zeigt, dass der π -Bindungsanteil der zentralen C-C-Bindung ($\Delta E_{\pi} = -20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), der nur eine der π -Komponenten der Dreifachbindung erfasst, etwas größer ist als die π -Konjugation im 1,3-Butadien ($\Delta E_{\pi} = -19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dies kann mit der kürzeren C-C-Bindung im But-1-en-3-in erklärt werden. Wir haben auch noch die Stärke der Hyperkonjugation im Ethan und im 2,2,3,3-Tetramethylbutan berechnet. Die doppelt entartete C-C-Hyperkonjugation im 2,2,3,3-Tetramethylbutan ($\Delta E_{\pi} = -11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist etwas stärker als die C-H-Hyperkonjugation im Ethan ($\Delta E_{\pi} = -10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Zusammenfassend ist nach EDA-Rechnungen die intrinsische konjugative Stabilisierung der $\pi-\pi^*$ -Wechselwirkungen im 1,3-Butadiin etwa doppelt so stark wie im 1,3-Butadien. Die hyperkonjugativen $\pi-\pi^*$ -Wechselwirkungen von C-H- und C-C-Bindungen mit C-C-Mehrfachbindungen sind recht stark. Die Hyperkonjugation ist etwa halb so stark wie die π -Konjugation zwischen Mehrfachbindungen. Hyperkonjugation von C-C-Bindungen ist etwas stärker als Hyperkonjugation von C-H-Bindungen.

Eingegangen am 6. Februar 2005
Online veröffentlicht am 6. Mai 2005

Stichwörter: Bindungsanalyse · DFT-Rechnungen · Energiedekompositionssanalyse · Hyperkonjugation · Konjugation

- [1] a) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 146; b) J. B. Conant, G. B. Kistiakowsky, *Chem. Rev.* **1937**, 37, 181; c) J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1868; siehe auch: d) W. Fang, D. W. Rogers, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2294.
- [2] Die Energiewerte der Reaktionen (1)–(6) stammen aus Lit. [4].
- [3] a) D. W. Rogers, N. Matsunaga, A. A. Zavitsas, F. J. McLafferty, J. F. Lieberman, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2373; b) D. W. Rogers, M. Matsunaga, F. J. McLafferty, A. A. Zavitsas, J. F. Lieberman, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7143.
- [4] P. D. Jarowski, M. D. Wodrich, C. S. Wannere, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15036.
- [5] E. K. Wilson, *Chem. Eng. News* **2004**, 82(51), 48.

- [6] a) V. Pophristic, L. Goodman, *Nature* **2001**, *411*, 565; b) P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3579; c) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4183; d) F. Weinhold, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4188; e) Y. Mo, W. Wu, L. Song, M. Lin, Q. Zhang, J. Gao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2020; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1986.
- [7] Der in Lit. [4] angegebene Wert von $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist ein Druckfehler (P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung).
- [8] a) L. C. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 362; b) L. C. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 679; c) L. Pauling, H. D. Springall, K. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 928; d) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692; e) M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **1960**, *96*; f) D. O. Highe, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 6423; g) L. S. Bartell, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2891; h) L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3497; i) E. B. Wilson, Jr., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 191; j) K. Exner, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3407.
- [9] H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4832.
- [10] a) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1; b) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; siehe auch: c) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1; d) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- [11] a) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 381; b) A. Kovács, C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1813.
- [12] Übersicht: G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*–239, 55.
- [13] Die EDA-Rechnungen wurden mit dem Programm paket ADF durchgeführt: a) Lit. [10a]; b) Lit. [10b]; die Rechnungen erfolgten auf BP86-Niveau: c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; die verwendeten Basisätze haben TZ2P-Qualität, bei denen unkontrahierte Slater-Orbitale (STOs) als Basisfunktionen dienen: e) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooij, *At. Data Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483; ein zusätzlicher Satz von s-, p-, d-, f- und g-STOs wurde für die Anpassung der Elektronendichten und für die Darstellung der genauen Coulomb- und Austauschpotentiale in den SCF-Zyklen verwendet: f) J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Vrije Universiteit Amsterdam, **1984**, Internal Report (auf Niederländisch).
- [14] Als elektrostatischen Charakter definieren wir den prozentualen Anteil von ΔE_{elstat} an der gesamten attraktiven Wechselwirkung $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.