

ZUR STRUKTUR EINES DONOR-AKZEPTOR-SUBSTITUIERTEN [4]-ANNULENS: DAS PHOTOELEKTRONENSPEKTRUM DES BIS(DIÄTHYLAMINO)-BIS(ÄTHOXY- CARBONYL)-CYCLOBUTADIENS

R. GOMPPER*, J. KRONER, G. SEYBOLD und H.-U. WAGNER

Institute für Organische und Anorganische Chemie der Universität München

(Received in Germany 4 June 1975; Received in the UK for publication 6 October 1975)

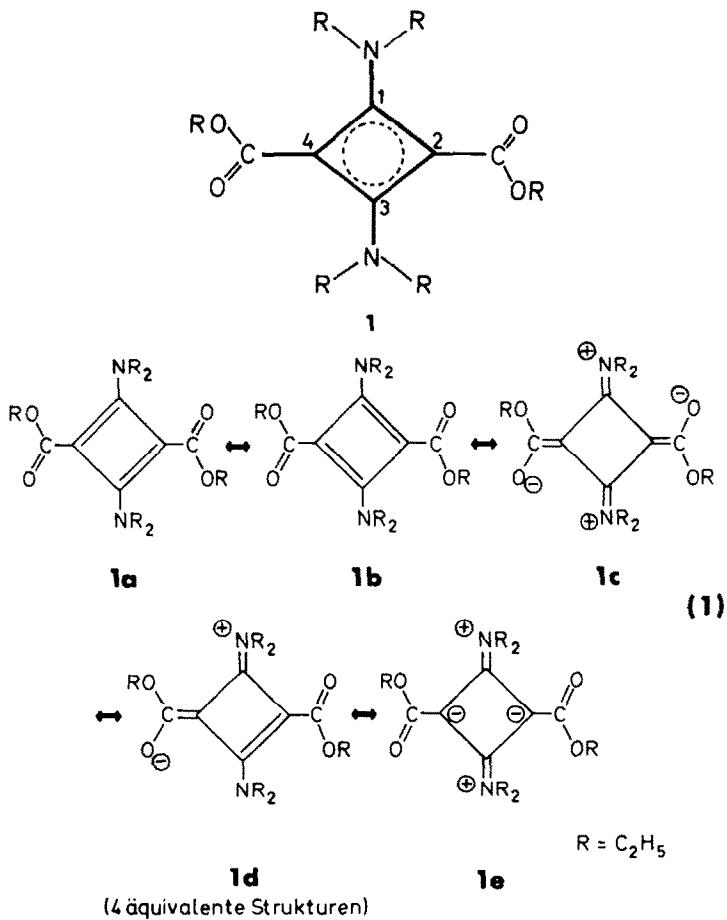
Zusammenfassung—Die He(I)-Photoelektronenspektren des Donor-Akzeptor-substituierten Cyclobutadiens (1), Cyclooctatetraens (4), Äthylen (2) und Acetylen (5) wurden aufgenommen und mit Hilfe von CNDO/S-Rechnungen interpretiert. Nach PE-, ESCA-, NMR- und UV-Daten sowie Modellrechnungen ist das "push-pull"-substituierte Cyclobutadien (1) das erste gesicherte Beispiel eines delokalisierten[4]-Annulens.

Abstract—He(I) photoelectron (PE) spectra of donor-acceptor-substituted cyclobutadiene (1), cyclooctatetraene (4), ethylene (2) and acetylene (5) have been recorded and are assigned by means of CNDO/S calculations. According to PE, ESCA, NMR and UV data as well as semiempirical calculations the push-pull substituted cyclobutadiene (1) is the first well established example of a delocalized [4]-annulene.

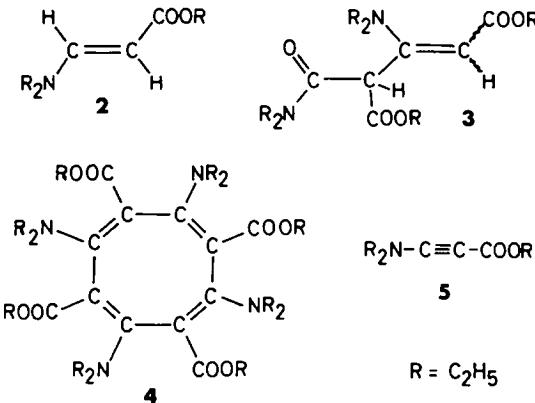
Die thermische Stabilität des durch Donor- und Akzeptor-Reste substituierten [4]-Annulens 1 kann auf eine Beteiligung der "valence bond"-Strukturen 1a–1e am Grundzustand zurückgeführt werden¹ (1).

Während NMR- und IR-Spektren¹ sowie eine Röntgenstrukturanalyse² mit einer derartigen Formulierung in Einklang stehen, wurden MO-Rechnungen³ und ein Photoelektronenspektrum⁴ unter der Annahme

eines schnell fluktuiierenden Systems $1a \rightleftharpoons 1b$ interpretiert. Eigene MO-Rechnungen mit verschiedenen Verfahren⁵ ergaben jedoch, dass das der Verbindung 1 zugeschriebene PE-Spektrum⁴ weder mit einem raschen Wechsel von lokalisierten Strukturen ($1a \rightleftharpoons 1b$) noch mit einer delokalisierten Struktur vereinbar ist. Diese Diskrepanz veranlasste uns, das PE-Spektrum von 1 erneut aufzunehmen, wobei sich zeigte, dass 1 nicht das



veröffentlichte PE-Spektrum⁴ aufweist. Zur Bandenzuordnung und Abschätzung der π -Wechselwirkung in 1 wurden ferner die PE-Spektren der verwandten π -Elektronensysteme in 2–5 herangezogen. Unter Einbeziehung ergänzender Informationen aus ESCA-, NMR- und UV-Messungen sowie der Ergebnisse von Modellrechnungen werden im folgenden Molekül- und Elektronenstruktur des Cyclobutadiens 1 diskutiert.



1. Photoelektronenspektren

Die PE-Spektren der Donor-Akzeptor-substituierten Derivate des Cyclobutadiens (1), des Äthylens (2), des Cyclobutadien-Hydrolyseprodukts (3), des Cyclooctatetraens (4) sowie des Acetylen (5) zeigt Abb. 1. Die zugehörigen vertikalen Ionisierungsenergien enthält Tabelle 1.

Das bei etwa 110°C aufgenommene PE-Spektrum von 1 (Abb. 1) weist eine charakteristische Bande niedriger Ionisierungsenergie bei 6,44 eV auf. Bei einer erhöhten Messtemperatur von etwa 125°C ändert sich das Spektrum allmählich, was deutlich am Verschwinden der zweiten Bande bei 7,73 eV zu beobachten ist. Nach etwa zwei h erhält man ein völlig verändertes PE-Spektrum, das identisch ist mit dem einer unabhängig gewonnenen Probe des Dimeren von 1, des Donor-Akzeptor-substituierten Cyclooctatetraens 4. Diese Probe wurde durch 1-stdg. Erhitzen von 1 in Substanz auf etwa 120°C in Form roter Kristalle vom Schmp. 230°C erhalten.⁶ Die sukzessive Umwandlung 1–4 lässt sich PE-spektroskopisch an der zeitweiligen Überlagerung der PE-Spektren beider Verbindungen verfolgen. Die nach der PE-Messung verbleibende Substanzprobe war nach dem Massenspektrum (M' m/e 676, 100%; $(M+1)'$ 677, 45%; M^{2+} 338, 78%; $(M+1)^{2+}$ 338,5, 30%) identisch mit der von 4.

Sowohl das PE-Spektrum von 1 als auch das von 4 unterscheiden sich von dem ursprünglich publizierten Spektrum⁴ (Abb. 1, gestrichelt). Dieses liess sich reproduzieren, indem eine Probe von 1 zwei Tage lang einer Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt wurde. Hierbei entsteht durch Wasseranlagerung an 1 ein Produkt der Struktur 3 (oder einer tautomeren Form);[†] dementsprechend zeigt das Massenspektrum von 3 einen intensiven Molekülion-Peak bei m/e = 356 ($1 + \text{H}_2\text{O}$), jedoch keinen Peak bei m/e = 338 (1).¹

Da 2 und 3 das π -Elektronensystem des β -Aminoacrylates aufweisen, ist es nicht überraschend, dass beide Verbindungen auch angenähert gleiche erste

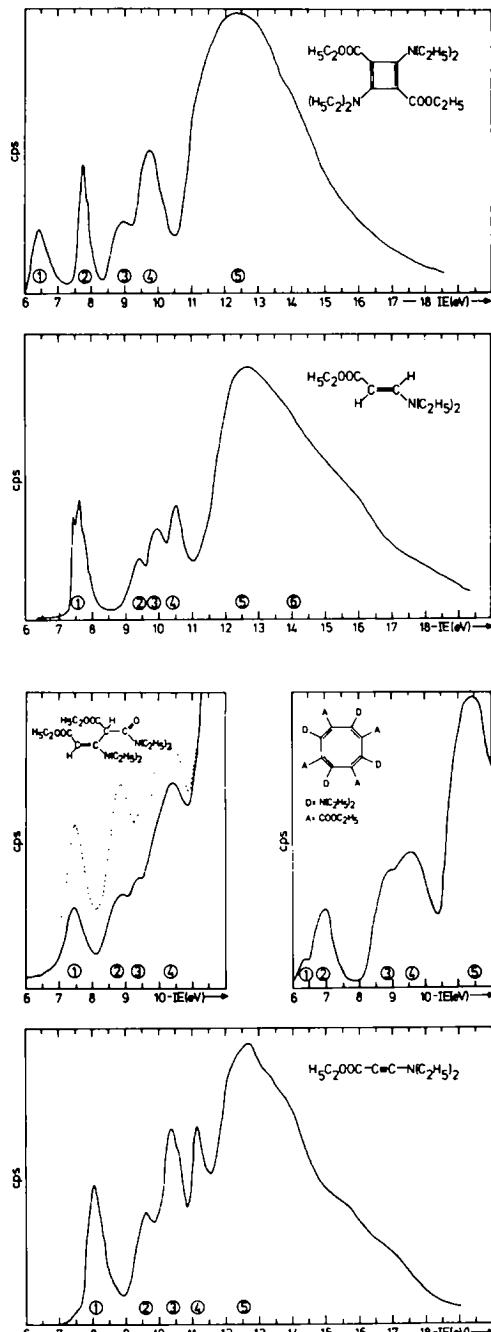


Abb. 1. PE-Spektren Donor-Akzeptor-substituierter Derivate des Cyclobutadiens (1), Äthylens (2), Cyclobutadien-Hydrolyseprodukts (3), Cyclooctatetraens (4) und Acetylen (5) (gestrichelt: PE-Spektrum aus l.c.⁴).

Ionisierungsenergien besitzen (Tabelle 1, Abb. 1), entsprechend der Ionisation aus dem zwischen C und N antibindenden Enamin- π -Orbital. Die zweite PE-Bande des Hydrolyseprodukts 3 (8,84 eV) kann einer Ionisation aus dem π -System des Säureamid-Fragments, die dritte (9,4 eV), auch im PE-Spektrum von 2 beobachtete PE-Bande (9,45 eV), der Ionisation von n_{o} -Orbitalen der Carbonester-Gruppierung zugeordnet werden. Im Anschluss daran folgen in beiden Verbindungen Carbonester- π -Orbitale bei 9,95 eV (2) bzw. ~10 eV (3) sowie das zwischen C und N bindende Enamin- π -,

[†]Die Struktur von 3 mit R = CH₂ wurde von M. Neuenschwander aufgeklärt (M. Neuenschwander, persönliche Mitteilung).

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v (eV) und CNDO/S-Orbitalenergien ϵ (<13 eV) der untersuchten Donor-Akzeptor-substituierten π -Elektronensysteme

Verbindung	IE _v	$-\epsilon - 2^a$	Orbital ^b
1	① 6.44	6.81	$\pi_1(\pi_{C-COOR})$
	② 7.73	8.02	$\pi_2(\pi_{NR_2})$
	③ 8.95	8.55	n_0
	④ 9.72	8.91	n_0'
		10.35	$\pi_3(\pi_{C-NR_2})$
		10.27	$\pi_4(\pi_{COOR}^-)$
		10.27	$\pi_5(\pi_{COOR}')$
		11.15	σ
	⑤ 12.4 ^c	11.74	σ
		11.85	σ
2		12.19	σ
		12.41	π_6
	① 7.63	7.80	$\pi_1(\pi_{C-C-NR_2})$
	② 9.45	8.69	n_0
	③ 9.95	10.10	$\pi_2(\pi_{COOR})$
3	④ 10.54	10.91	$\pi_3(\pi_{C-C-NR_2})$
	⑤ 12.6 ^d	12.00	σ
		12.51	$\sigma(\sigma_{COOR})$
	① 7.47	7.80 ^e	$\pi_1(\pi_{C-C-NR_2})$
4	② 8.84	8.61 ^f	$\pi_2(\pi_{CONR_2})$
	③ 9.4	8.97 ^f	n_0
	④ 10.4	10.91 ^e	$\pi_3(\pi_{C-C-NR_2})$
	① 6.4	*	$\pi_1(\pi_{C-COOR})$
5	② 6.98	*	π_2
		*	π_3
	③ 8.9	*	n_0
	④ 9.6	*	n_0'
	⑤ 11.50	*	σ
5	① 8.07	7.81	$\pi_1(\pi_{C-C-NR_2})$
	② 9.62	8.57	n_0
	③ 10.4	9.48	$\pi_1(\pi_{C-C})$
		10.21	$\pi_2(\pi_{COOR})$
	④ 11.15	11.33	$\pi_3(\pi_{C-C-NR_2})$
	⑤ 12.6	12.54	$\sigma(\sigma_{COOR})$

^a In allen CNDO/S-Rechnungen wurden Methylstatt Äthylgruppen angenommen.

^b Die Klassifizierung nach σ und π erfolgte nach den vorwiegend beteiligten Basisorbitalen; nicht näher spezifizierte Orbitale sind über Gerüst und Substituenten delokalisiert.

^c Breite Bande.

^d Zusätzlich eine Schulter (⑥) bei 14.0 eV.

^e Berechnete Werte für 2.

^f Berechnete Werte für Dimethylacetamid.

^{*} Nicht berechnet.

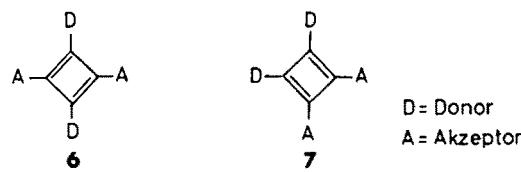
Orbital bei 10.54 eV bzw. 10.4 eV. Diese für die PE-Spektren von 2 und 3 (<11 eV) vorgeschlagene Bandeninterpretation basiert auf zunehmenden Ionisierungsenergien von Carbonamid- bzw. Carbonester $\pi_{CONR_2} < n_0 < \pi_{COOR}$ -Orbitalen sowie auf CNDO/S-Rechnungen^{7,8} (Tabelle 1), die u.a. für N,N-Dimethylacetamid ($IE_1 = 9.09$ eV⁹) ein höchstes besetztes Orbital vom π -Typ bei 8.61 eV in guter Übereinstimmung mit der zweiten Ionisierung von 3 (8.84 eV) ergeben. Bei korrekter Zuordnung sollten sich vergleichbare Ionisierungsenergien auch im PE-Spektrum des Inamincarbonesters 5 (Abb. 1, Tabelle 1) wiederfinden lassen. Dies ist in der Tat der Fall. Der niedrigerenergetische Bereich der PE-Spektren von 2 und 5 stimmt bezüglich der Bandenformen weitgehend überein, lediglich eine durch die höhere Ionisierungsenergie des Acetylen ($IE_1 =$

11.4 eV¹⁰) relativ zu Äthylen ($IE_1 = 10.51$ eV¹⁰) sowie durch unterschiedliche induktive Effekte bedingte Verschiebung um 0.2–0.4 eV in Richtung zunehmender Ionisierungsenergien wird beobachtet. Damit ergibt sich für den Inamincarbonester 5 die Orbitalsequenz $\pi_{C=C-N} > n_0 > \pi_{C=C} \sim \pi_{COOR} > \pi_{C=C-N}$, wobei in der intensiven Bande ⑤ vermutlich die Ionisationen des Carbonester- π -Orbitals sowie des orthogonalen CC- π -Systems zusammenfallen.

Diese durch Vergleich der Modellverbindungen 2, 3 und 5 qualitativ abgeleiteten Orbitalsequenzen werden durch CNDO/S-Rechnungen, in denen allerdings Äthyl- statt durch Methylgruppen ersetzt wurden, bestätigt (Tabelle 1). Die höchsten besetzten Orbitale des Hydrolyseprodukts 3 können hierbei näherungsweise durch die des β -Aminoacryesters 2 und des N,N-Dimethylacetamids beschrieben werden. Als modelltypisch erweist sich jedoch eine zu starke Destabilisierung der σ -Orbitale relativ zu π -Orbitalen.¹¹ Insbesondere n_0 -Orbitale werden bei 0.6–0.8 eV zu hohen Energiewerten berechnet, was zum Teil auf einer ungenügenden Parametrisierung beruht.¹² Eine Gegenüberstellung von vertikalen Ionisierungsenergien und CNDO/S-Orbitalenergien auf der Basis von Koopmans' Theorem¹³ (Tabelle 1) lässt unter den angegebenen Einschränkungen trotzdem in der Regel eine befriedigende numerische Übereinstimmung erkennen.

Zur qualitativen Interpretation des PE-Spektrums des Cyclobutadiens (1) sollen im folgenden die MO-Diagramme der Abb. 2 und 3 dienen.

Die Entartung der π -Molekülorbitale des quadratischen [4]-Annulens kann entweder durch Jahn-Teller-Verzerrung zum Rechteck (Abb. 2, A) oder durch Wechselwirkung mit Orbitalen der Donor- und Akzeptor-Substituenten (Abb. 2, B) aufgehoben werden. Mit zunehmender Aufspaltung (Δ) der entarteten π -Grenzorbitale beim Übergang vom Triplett-Grundzustand des quadratischen Cyclobutadiens^{14a} zum Singulett-Grundzustand des rechteckigen oder "push-pull"-substituierten Cyclobutadiens wird das [4]-Annulen- π -System stabilisiert.¹⁴ Modellrechnungen zeigen weiterhin eine energetische Bevorzugung von 6 gegenüber 7¹⁴.



Eine Verzerrung der Molekülgometrie wurde bei mehreren alkylsubstituierten [4]-Annulen inzwischen beobachtet.^{15–17} So konnte PE-spektroskopisch durch Vergleich der ersten Ionisierungsenergien von 8 ($IE_1 = 6.89$ eV) und 9 ($IE_1 = 9.01$ eV) bzw. 10 ($IE_1 = 6.83$ eV) und 11/12 ($IE_1 = 8.80$ eV, 9.7 eV) sowie durch Modellrechnungen nachgewiesen werden, dass 8 und 10 als [4]-Annulene mit rechteckiger (lokalisierter) Struktur im Singulett-Grundzustand vorliegen.^{15,16} Durch eine Röntgenstrukturanalyse von 8¹⁷ wurde diese Interpretation zusätzlich bestätigt.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte "push-pull" substituierte Cyclobutadien (1) stellt ein Beispiel für eine Stabilisierung des [4]-Annulens durch Donor-Akzeptor-Substitution dar. Im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Cyclobutadienen 8 und 10 mit lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen liegt 1 nach der

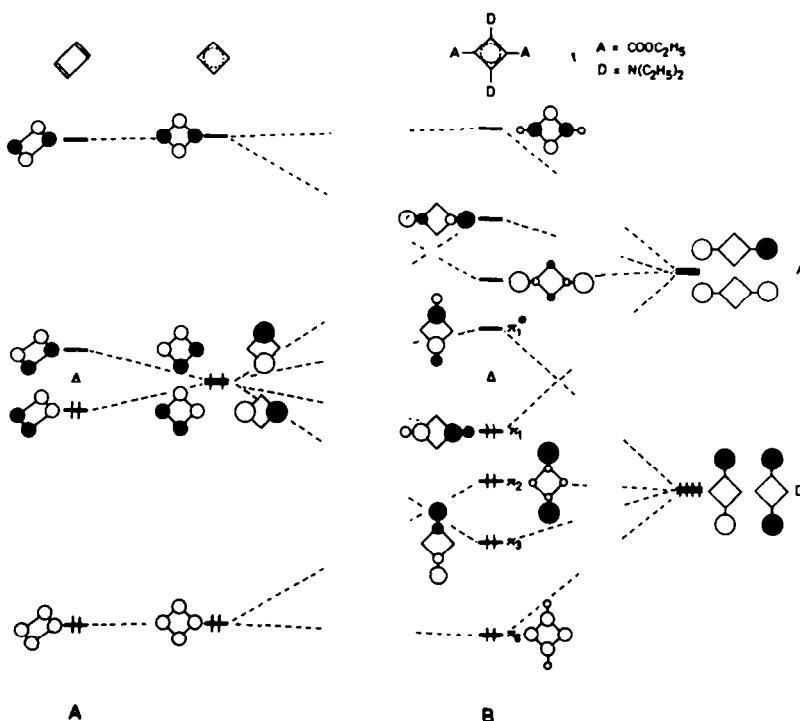


Abb. 2. Einfluss der Donor-Akzeptor-Substituenten auf die π -Molekülorbitale des Cyclobutadiens.

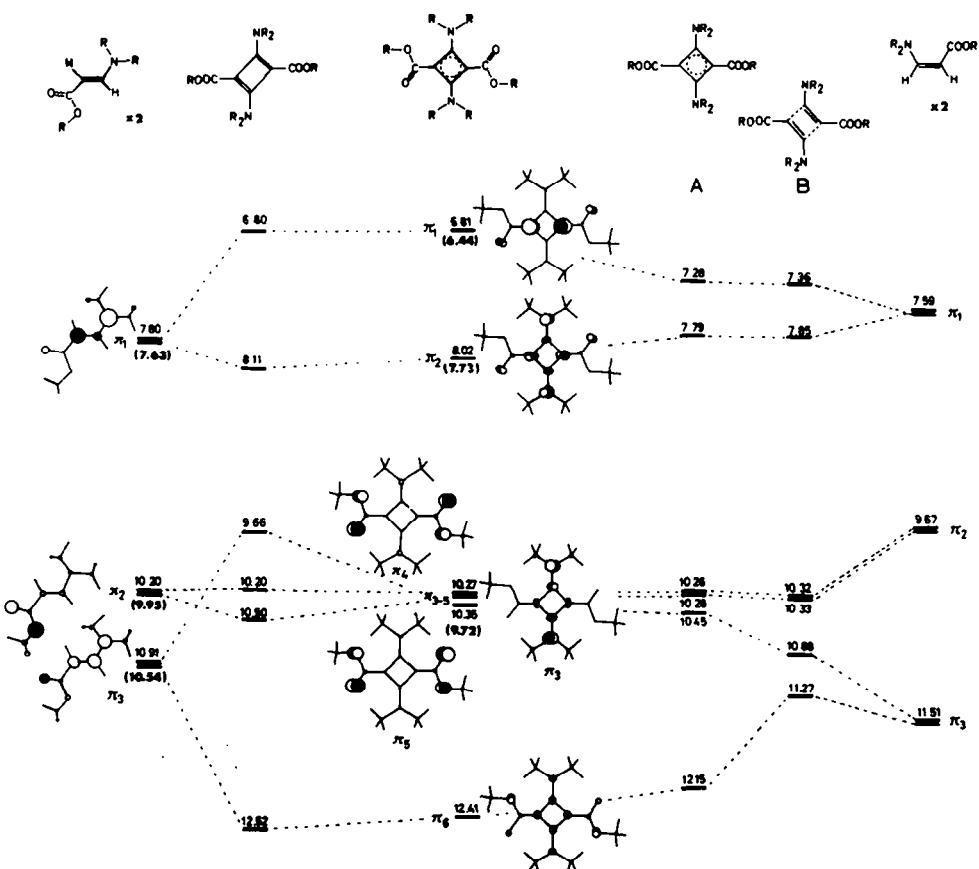
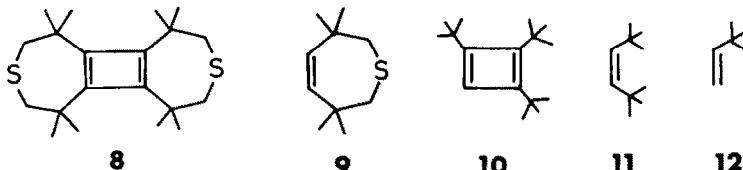


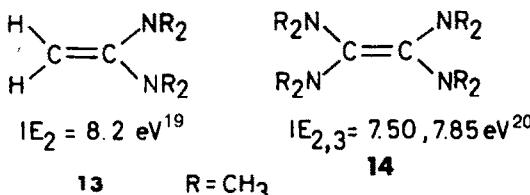
Abb. 3. CNDO/S-Korrelationsdiagramm der höchsten besetzten π -Orbitale von Donor-Akzeptor-substituiertem Äthylen (2) und Cyclobutadien (1) mit und ohne (A, B) π -Wechselwirkung (IE_v = Werte für R = C₂H₅ in Klammern, berechnete Werte für R = CH₃; A und B: ohne transannulare π -Wechselwirkung, B: zusätzlich ohne direkte π -Wechselwirkung).



Röntgenstrukturanalyse² als Raute mit gleichen CC-Bindungslängen (1·45 Å), einem C₁-C₃-Abstand von 2·00 Å und einem C₂-C₄-Abstand von 2·10 Å vor. Einen analogen Effekt beobachtet man bei alternierendem Ersatz der Kohlenstoffatome des Cyclobutadienrings durch N-Akzeptor- und B-Donorsubstituenten in (HBNH)₂; auch hier resultiert nach ab initio-Rechnungen eine planare Raute mit einem NBN-Winkel von 93° und BN-Abständen von 1·47 Å.^{18†}

Das zur PE-Bandeninterpretation von **1** benötigte Molekülorbitalschema kann formal über eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Substituenten mit Cyclobutadien (**A**) (Abb. 2) oder eine Kopplung zweier Äthyleneneinheiten (**B**) (Abb. 3) abgeleitet werden.

(A) Die erste PE-Bande der Verbindung **1** bei 6·44 eV entspricht einer Ionisierung aus dem höchsten besetzten Cyclobutadien- π -Orbital, das durch Wechselwirkung mit Akzeptororbitalen geeigneter Symmetrie energetisch abgesenkt wurde (π_1). Die zweite Bande bei 7·73 eV wird einer Ionisierung der n_o-Kombination der "freien" Elektronenpaare der Donor-Substituenten (π_2) zugeordnet. Diese symmetrische Linearkombination der Donor-n_o-Orbitale kann bei Vorliegen eines planaren Ringgerüsts aus Symmetriegründen nur mit dem energetisch tief liegenden, totalbindenden π_6 -Molekülorbital des Cyclobutadiens in Wechselwirkung treten und sollte daher weitgehend unbeeinflusst bleiben. Der zugehörigen PE-Bande vergleichbar sind diejenigen der Dimethylaminoäthylen **13** und **14**, die ebenfalls einer Ionisierung aus Molekülorbitalen entsprechen, die an den Aminogruppen lokalisiert sind.



Die Streuung der Messwerte von **1**, **13** und **14** dürfte weitgehend auf unterschiedlichen induktiven und hyperkonjugativen oder sterisch bedingten "through space"-Wechselwirkungen²¹ beruhen. Die dritte und vierte PE-Bande von **1** (8·95 eV, 9·72 eV) ordnen wir den—nach Modellrechnungen um <1 eV aufgespalteten—n_o⁺/n_o⁻-Kombinationen der Carbonester- σ -Orbitale zu, die intensive Bande ④ zusätzlich dem zwischen C und N bindenden π_5 -Orbital mit überwiegenden Donor-Anteilen (vgl. Abb. 2). Die noch unberücksichtigten π_{COOR} -(π_4 , π_5) und π_6 -Orbitale wären demnach der breiten Bande ⑤ mit Anstieg bei ≈10·8 eV zuzurechnen.

(B) Die formale Kopplung zweier β -Aminoacrylester-Einheiten zum Cyclobutadien (**1**) ermöglicht eine Abschätzung der π -Wechselwirkungseffekte anhand der resultierenden Orbitalaufspaltungen relativ zum Referenzsystem **2** (Abb. 3). Analog wurden auch die π -Orbitalwechselwirkungen der hier zum Vergleich dienen den alkylsubstituierten Cyclobutadiene **8**¹⁵ und **10**¹⁶ analysiert.

Das Wechselwirkungsdiagramm der Abb. 3 zeigt ein gegenüber dem Äthlen-Ausgangssystem **2** deutlich destabilisierte höchste besetztes π -Molekülorbital (π_1) im Cyclobutadien (**1**). Aus Symmetriegründen weist dieses bei Rautengeometrie keine Koeffizientenanteile längs der Donorachse auf. Es entspricht damit formal einem "Carbanion"-Orbital,²² dessen extrem niedrige Ionisierungsenergie (6·44 eV) auf einer ausgeprägten Ladungsverschiebung unter Negativierung der Akzeptor-substituierten Ring-Kohlenstoff-Zentren beruht (vgl. auch Abb. 2). Das zweithöchste besetzte π -MO (π_2) mit vorwiegenden Koeffizientenbeiträgen der Dialkylamino-gruppen weist eine Ionisierungsenergie von 7·73 eV auf, während π_3 einem zwischen C und N bindenden (IE₄ = 9·72 eV?) und π_4 dem totalbindenden MO (IE > 11 eV) entsprechen. Auf die Zuordnung der n_o⁺- und n_o⁻-Orbitale sowie π_{COOR} wurde bereits unter A eingegangen.

In Übereinstimmung mit den vertikalen Ionisierungsentgien (Tabelle 1) ergeben verschiedenartige Modellrechnungen stets eine relativ zum höchsten besetzten π -MO des β -Aminoacryesters (IE₁ = 7·63 eV) unsymmetrische π_1/π_2 -Aufspaltung im Cyclobutadien (**1**) (Tabelle 1, Abb. 3). Dieser Effekt beruht wahrscheinlich nicht auf π -Orbitalenergieunterschieden *trans*- und *cis*-substituierter Äthylen, wie die PE-Spektren 1,2-disubstituierter Äthylen mit geringer sterischer Wechselwirkung der Substituenten zeigen.^{19,23} Die π -Ionisierungsentgien von *cis*- und *trans*-Derivaten unterscheiden sich danach in der Regel nur um maximal 0·2 eV. Auch Geometrieffekte des Vierrings spielen nur eine untergeordnete Rolle; CNDO/S-Rechnungen für **1** mit planarer Rechteck- und Rautengeometrie sowie mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Geometrie,² bei der die Carbonestergruppen aus der Ringebene herausgedreht sind, ergeben stets unsymmetrische π_1/π_2 -Aufspaltungen. Eine Beimischung hochliegender σ -Orbitale (n_o⁻) zu π_2 bei Substituentenorientierungen ausserhalb der Ringebene ist somit wenig effektiv. Vernachlässigt man Beimischungen unbesetzter Orbitale, die eher zu einem gegenläufigen Effekt führen sollten (vgl. Abb. 2 und 3), so können nur transannulare π -Wechselwirkungen, eine symmetrieverdiente π_2/π_6 -Mischung, Änderungen der Ringbindungsängen sowie eine Schwerpunktsverschiebung bei Ersatz von CH-durch CC-Bindungen²⁴ Ursache dieser unsymmetrischen Aufspaltung der beiden höchsten besetzten π -Molekülorbitale sein. Transannulare π -Wechselwirkungen bedingen—wie qualitative Argumente und Modellrechnungen mit und ohne nichtbindende π -Wechselwirkung zeigen (Abb. 3A)²⁵—eine starke An-

[†] Ab initio-Rechnungen mit der von Baird^{18*} minimisierten STO-2G-Geometrie ergeben bei erweiterter Basis (4-31G) eine $\pi\pi^*$ -Energiedifferenz von 12·4 eV (vgl. EHT: 5·89 eV,¹⁴ CNDO/S: 11·8 eV, ab initio: 11·99 eV^{18*}) sowie $-\epsilon_2^* = 8·82$ eV und $-\epsilon_1^* = 12·35$ eV (CNDO/S: $-\epsilon_2^* = 9·02$ eV, $-\epsilon_1^* = 12·38$ eV) (J. Kröner, unveröffentlicht).

hebung von π_1 (CNDOS: +0.47 eV) und mässige Absenkung von π_6 (-0.26 eV) während π_2 (-0.23 eV) und π_3 (+0.10 eV) geringfügig stabilisiert bzw. destabilisiert werden. Bereits einfache HMO-Rechnungen liefern—unabhängig von der Wahl alternierender oder nichtalternierender Ring-CC-Bindungsparameter—ohne transannulare Wechselwirkungen stets symmetrische, mit transannularen Wechselwirkungen jedoch in allen Fällen unsymmetrische Aufspaltungen mit einem Schwerpunkt bei höheren Orbitalenergien. Eine Mischung der symmetriegleichen Orbitale π_2 und π_6 führt zusätzlich zu einer Destabilisierung von π_2 und einer Stabilisierung von π_6 . Eine analoge Wechselwirkung zwischen den Orbitalen π_1 und π_3 ist aus Symmetriegründen nicht möglich.

Aufgrund der CC-Abstände von 1.45 Å im Ring des Donor-Akzeptor-substituierten [4]-Annulens 1 ist eine grössere π -Wechselwirkung der zugrundeliegenden Äthylenheiten zu erwarten, als in den alkylsubstituierten Cyclobutadienen 8 und 10, die eine Rechteck-Geometrie aufweisen.¹⁵⁻¹⁷ Von den drei in Tabelle 2 einander gegenübergestellten substituierten Cyclobutadienen bzw. den entsprechenden Äthylenen besitzen 1 bzw. 2 die jeweils niedrigsten ersten Ionisierungsenergien.

Tabelle 2. Erste Ionisierungsenergien IE_{v,1} (eV) von Äthylenen und Cyclobutadienen mit π -Resonanzintegralen β_π (eV) und Bindungsabständen d (Å)

	IE _{v,1}	IE _{v,1}	$\Delta IE_{v,1}$	β_π	d _{C-C}
1	6.44	2	7.63	1.19	-2.7
8 ¹⁵	6.89	9	9.01	2.12	-1.6
10 ¹⁶	6.83	11/12 ¹⁶	8.80/9.7	1.97	-1.7

Fasst man das höchste besetzte π -Orbital von 1 als antibindende Linearkombination zweier lokalisierte β -Aminoacrylester-Molekülorbitale der Energie $\epsilon = -7.63$ eV auf, so ergibt sich für 1 nach einem LCBO-Ansatz $H = \sum \beta_{rs} \times c_r \times c_s$ mit einer Destabilisierung H_π

($\equiv \Delta IE_{v,1}$) = -1.19 eV (Tabelle 2) und den CNDOS-AO-Koeffizienten der Äthylen-Kohlenstoffatome des β -Aminoacrylester- π -MOs ($c_1 = 0.59$, $c_2 = 0.24$) $\beta_\pi = -4.20$ eV. Da die Anhebung des höchsten besetzten π -Orbitals (2 → 1) nicht nur auf Wechselwirkungen der verknüpften Äthylen-Fragmente beruht, sondern auch auf transannularen Wechselwirkungen, ist β_π entsprechend zu korrigieren. Für den Anteil der direkten π -Wechselwirkung in 1 ist der CNDOS-Hamilton-Matrix, weitgehend unabhängig von der gewählten Geometrie und in Übereinstimmung mit Modellrechnungen von Schweig *et al.*^{15,16} für alkylsubstituierte Cyclobutadiene (8, 10), ein Wert von ~72% zu entnehmen. Mit Hilfe dieser Korrektur ergibt sich nach (2) für β_π ein Wert von -2.7 eV (β'_π entspricht der transannularen Wechselwirkung).

$$H_\pi = \beta_\pi (c_1 \times c_2 + c_1 \times c_2) + \beta'_\pi (c_1 \times c_1 + c_2 \times c_2)$$

$$\beta'_\pi = \frac{28}{72} \beta_\pi = 0.39 \beta_\pi \quad (2)$$

$$-1.19 = \beta_\pi (0.59 \times 0.24 + 0.59 \times 0.24) + 0.39 \beta_\pi (0.59^2 + 0.24^2)$$

$$\beta_\pi = -2.7 \text{ eV}$$

Er liegt zwischen den β_π -Werten der Rechteck-Cyclobutadiene (-1.7 eV) und aromatischer π -

Elektronensysteme (-3.0 ± 0.2 eV).²⁶ Trotz einer wesentlich geringeren Orbitalaufspaltung des [4]-Annulens 1 verfügt dieses somit über eine ausgeprägtere π -Wechselwirkung als die Rechteck-Cyclobutadiene 8 und 10 und bestätigt damit Erwartungen aufgrund der Geometrieunterschiede und der kleineren AO-Koeffizienten c_1 , c_2 (2: 0.59, 0.24; 9: 0.7, 0.7). Kritisch anzumerken ist, dass die Grösse der abgeschätzten π -Wechselwirkung von der Wahl des Rechenmodells abhängt, das die AO-Koeffizienten und den Beitrag der transannularen Wechselwirkung liefert. Wir haben deshalb die Eigenvektoren zusätzlich nach dem MINDO/2-Verfahren berechnet ($c_1 = 0.54$, $c_2 = 0.24$), was zu einem $\beta_\pi = -2.8$ eV führt. Das Koeffizientenprodukt ($c_1 \times c_2$) ist auch hier erwartungsgemäß wesentlich kleiner als das für unsubstituiertes Äthylen.

Berücksichtigt man bei gleicher transannularer Wechselwirkung (~72%) die von Schweig *et al.*¹⁶ theoretisch berechnete Anhebung des höchsten besetzten Molekülorbitals um 0.68 eV beim Übergang vom Rechteck zum Quadrat, so erhält man nach (3) für ein hypothetisches, quadratisches Trialkylcyclobutadien ein π -Resonanzintegral $\beta_\pi = -2.2$ eV.

$$\begin{aligned} \left| \begin{array}{cc} \alpha_1 - \epsilon & H_\pi \\ H_\pi & \alpha_2 - \epsilon \end{array} \right| = 0 \quad H_\pi &= -\nabla[(\alpha_1 - \epsilon)(\alpha_2 - \epsilon)] \quad (3) \\ &= 2 \times c_1 \times c_2 \times \beta_\pi \\ (\alpha_1 &= -8.80 \text{ eV}, \alpha_2 = -9.70 \text{ eV}, \\ \epsilon &= -6.15 \text{ eV}) \end{aligned}$$

Dieses liegt in der Grössenordnung des trans-Butadiens ($\beta_\pi = -2.4$ eV^{24,27}). Der von uns für 1 abgeschätzte höhere β_π -Wert (~-2.7 eV) ist damit nicht nur auf die relativ kurzen CC-Abstände, sondern auch auf eine durch "push-pull"-Substitution veränderte Ladungsverteilung im höchsten besetzten π -Molekülorbital zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Cyclobutadienen 8 und 10, die Konjugation zwischen lokalisierten Doppelbindungen zeigen, ist demnach das Donor-Akzeptor-substituierte Cyclobutadien (1) mit Rautengeometrie nach Röntgenstrukturanalyse² und PE-Spektrum das erste gesicherte Beispiel eines delokalisierten [4]-Annulens.

Auch zur Geometrie des alternierend durch NR₂- und CO₂R-Gruppen substituierten Cyclooctatetraens (4) liefert das PE-Spektrum (Abb. 1) qualitative Anhaltspunkte. Theoretische Vorhersagen^{14,28} fordern für Cyclooctatetraen bei geeigneter Donor-Akzeptor-Substitution—im Gegensatz zum isoelektronischen (NBNH)₄-System, das in einer Wannenform vorliegt²⁹—eine planare Molekülgometrie. Bei Einsetzen gleicher Resonanzintegrale für alle CC-Ringbindungen sind die Hückel-Orbitalenergien der höchsten besetzten π -MOs von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen bzw. ihrer Donor-Akzeptor-substituierten Derivate 1 und 4 jeweils gleich. Im PE-Spektrum von 4 findet sich wie in 1 eine erste Bande bei 6.4 eV (Tabelle 1), die wir in beiden Fällen einem "Carbanion"-Orbital (Abbs. 2 und 3) zuordnen. Die

Energiedifferenz zur darauffolgenden Bande ist—ebenfalls im Einklang mit HMO-Argumenten—in 1 kleiner als in 2. HMO-Rechnungen ergeben ferner, dass die intensive Bande ② des Cyclooctatetraens (4) der Ionisation eines zweifach entarteten π -Molekülorbitals entsprechen sollte. Die Annahme einer zumindest partiellen Einebnung des Achtring-Gerüsts erscheint demnach gerechtfertigt.

2. ESCA-Spektren

Die bereits früher angegebenen, den ESCA-Spektren entnommenen C_{1s} , N_{1s} - und O_{1s} -Bindungsenergien von 1⁴ und 2⁴ sind in Tabelle 3 aufgeführt; CNDO/S-Moleküldiagramme zeigt Abb. 4.

Tabelle 3. C_{1s} , N_{1s} - und O_{1s} -Bindungsenergien (eV) für 1⁴ und 2⁴

	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}	
1	285.0 ±0.25	286.5 ^a ±0.5	289.0 ±0.25	399.6 ±0.25
2	285.0 ±0.25	285.8 ±0.5	288.5 ±0.25	398.8 ±0.25
$\Delta(1-2)$	0	0.7 ± 0.5	0.5 ± 0.25	0.8 ± 0.25
				0.5 ± 0.5

^aSchulter.

Nach CNDO/S-Modellrechnungen verfügen die Stickstoffatome sowohl des rautenförmigen als auch des rechteckigen [4]-Annulens 1 über kleinere negative Ladungen als das N-Atom in 2. Dies entspricht beim Vergleich von 2 und 1 der einzigen signifikanten Verschiebung der 1s-Ionisierung nach höherer Energie ($\Delta N_{1s} = 0.8 \pm 0.25$ eV). Die Änderungen der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Bindungsenergien ΔC_{1s} und ΔO_{1s} liegen innerhalb der Fehlergrenze der Messmethode und erlauben keine eindeutige Aussage. Ladungsunterschiede zwischen der Rauten- und Rechteck-Struktur von 1 sowie

im Vergleich mit 2 sind ebenfalls zu gering, um eine Entscheidung bezüglich der Struktur zu ermöglichen.

3. UV-Spektren

CNDO/S-CI-Rechnungen^{7,8} für 1 unter Berücksichtigung der 30 energetisch niedrigsten einfach angeregten Singulett-Konfigurationen ergeben sowohl für die rautenförmige als auch für die rechteckige Struktur einen symmetrieverbotenen ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit einer Anregungsenergie von 2.4–2.5 eV (~20000 cm⁻¹). Der erste angeregte Zustand resultiert zu über 98% aus einer Anregung aus dem höchsten besetzten π_1 -MO in das niedrigste unbesetzte π_1^* -MO. Im UV-Spektrum von 1,^{1,6} aufgenommen in Benzol-Lösung, entspricht diesem Zustand eine breite Absorptionsbande geringer molarer Extinktion (~25500 cm⁻¹, lg $\epsilon = 2.4$), die der zweiten intensiven Bande (32500 cm⁻¹, lg $\epsilon = 4.0$) vorgelagert ist (Abb. 5).

Nach der CNDO/S-CI-Rechnung sind die nächsten angeregten Zustände energetisch sehr deutlich vom ersten angeregten Zustand separiert. Es folgen dicht aufeinander eine Reihe von Zuständen mit Anregungsenergien >4.8 eV. Diesem Ergebnis entsprechen die intensiven Absorptionsbanden mit Maxima bei 4.0 eV (32500 cm⁻¹) und 4.5 eV (36500 cm⁻¹).

Der erste angeregte Zustand von 2 liegt 4.1 eV (33000 cm⁻¹) über dem Grundzustand und resultiert aus einer Mischung von $n \rightarrow \pi^*$ -Konfigurationen mit geringer Übergangswahrscheinlichkeit. Der zweite Zustand (5.2 eV, 42000 cm⁻¹) geht aus einer $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ -Anregung hervor und sollte der Bande bei 35700 cm⁻¹ (lg $\epsilon = 4.4$) entsprechen.

4. 1H -NMR-Spektren

Beim Vergleich der NMR-Spektren des Äthylen 2, des [4]-Annulens 1 und des Cyaninsalzes 15 (Tabelle 4) fällt auf, dass die 1H -Signale der O-C₂H₅-Gruppen in allen drei Verbindungen wenig unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen.

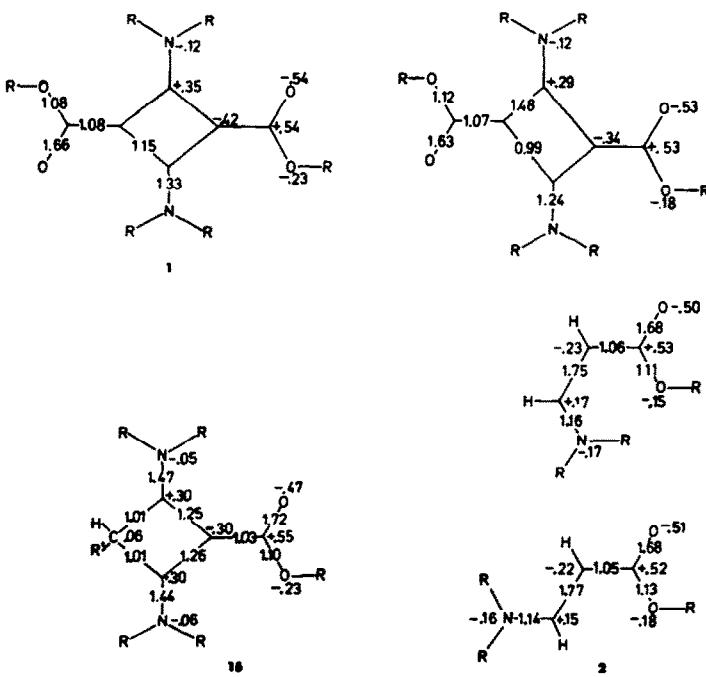


Abb. 4. Ladungsdichten und Bindungsordnungen¹⁰ von Donor-Akzeptor-substituiertem Cyclobutadien (1) und Äthylen (2) mit unterschiedlicher Geometrie sowie des Cyaninsalzes 15 (Berechnungen mit R = CH₃ und R' = H).

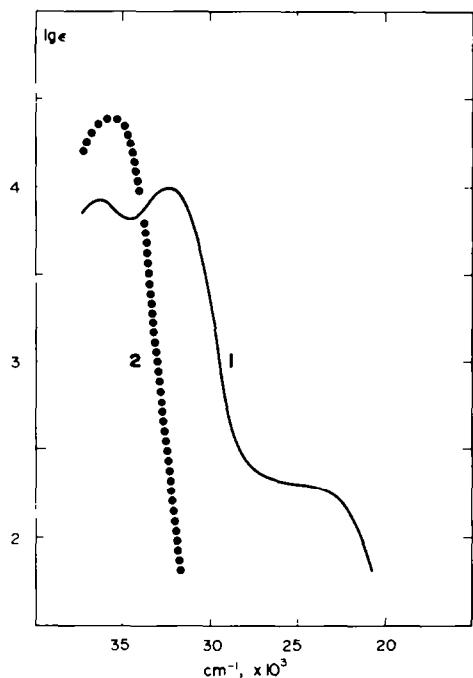


Abb. 5. UV-Spektren von 1 und 2 (in Benzol).

Dagegen sind die Signale der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen in 15 gegenüber 2 um fast 1 ppm nach niedrigerem Feld verschoben. Sie zeigen damit die starke Positivierung der Aminogruppen in 15 relativ zu 2 an.

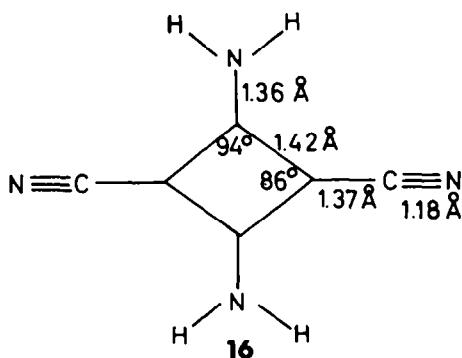
Im [4]-Annulen 1 ist die Tieffeld-Verschiebung der Signale der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen noch ausgeprägter als in 15 (vgl. auch die berechneten Ladungsdichteänderungen der Abb. 4). Daraus kann, in Übereinstimmung mit der in 5. diskutierten Röntgenstrukturanalyse,² der Schluss gezogen werden, dass vor allem die Aminosubstituenten zur Stabilisierung des [4]-Annulen-Systems 1 beitragen,

während Äthoxycarbonyl-Gruppen eine geringere Rolle spielen.

5. Geometrie-Minimisierung

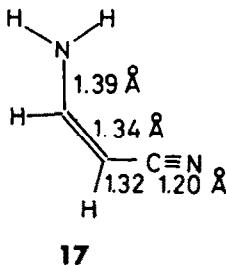
Da das Donor-Akzeptor-substituierte [4]-Annulen 1 zu viele Zentren und damit eine zu grosse Anzahl von Freiheitsgraden für eine vollständige Geometrie-Minimisierung aufweist, wurde als Modell für "push-pull"-substituierte [4]-Annulene die Verbindung 16 gewählt. Die Cyan-Substituenten in 16 haben im Gegensatz zu Alkoxycarbonyl-Substituenten den weiteren Vorteil, dass sie die Symmetrie des [4]-Annulens nicht reduzieren. Eine Geometrie-Minimisierung von 16 ohne Symmetrieeinschränkung (42 Freiheitsgrade) nach dem MINDO/2-Energiegradienten-Verfahren³¹ ergibt die für 16 dargestellte rautenförmige Struktur mit gleichen Bindungslängen im Vierring. Zum Vergleich ist die minimisierte Struktur von *cis*- β -Aminoacrylnitril (17) mitgegeben.

Die für 16 berechnete Geometrie steht im Gegensatz zu dem früher angegebenen Doppelminimum für zwei ebene Rechteckstrukturen,³ das ebenfalls durch MINDO/2-Rechnungen, allerdings mit fixierten "Standardgeometrie"-Werten der einzelnen Bindungen, erhalten wurde. Im Rahmen des MINDO/2-Verfahrens

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen δ (ppm) der ^1H -Signale von 1, 2 und 15 (TMS als Standard)

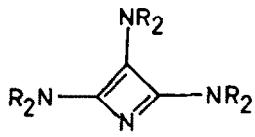
	$-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$	$\Delta_{\text{OCH}_2-\text{CH}_3}$	$>\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\Delta_{\text{NCH}_2-\text{CH}_3}$	LM
	3.92	1.22	2.70	2.92	1.18
	4.10 4.00	1.20	2.80	4.00 1.26	2.74
	4.31 ^a	1.33	2.98	3.86 ^b	1.30 2.56

^a Mittelwert aus zwei Signalen bei 4.30 und 4.32 ppm.^b Mittelwert aus zwei Signalen bei 3.65 und 4.07 ppm.



findet sich jedoch, wenn keiner der Freiheitsgrade eingeschränkt wird, nur ein einfaches Minimum in der Energiehyperfläche von 16. Die Energiegradienten in Bezug auf Koordinatenänderungen³¹ gehen nur für die angegebenen Strukturen 16 und 17—wie dies für ein Energieminimum zu fordern ist—gegen Null.

Besonders aufschlussreich ist, dass das MINDO/2-Verfahren für 16 zur gleichen rautenförmigen Struktur führt, wie sie auch die Röntgenstrukturanalyse von 1² sowie eine ab initio-Minimierung für (HBNH)₂¹⁸ ergeben. Die Zentren mit Donor-Substituenten nähern sich einander, die Zentren mit Akzeptor-Substituenten stoßen sich ab. Die Abstossung kann auf die starke antibindende Wechselwirkung im höchsten besetzten π_1 -Orbital zurückgeführt werden. Diese Substituenten-Effekte auf Vierringsysteme wurden bereits bei der Untersuchung des Tris(dimethylamino)-azacyclobutadiens (18) ausführlich diskutiert.³²



18

 $R = \text{CH}_3$

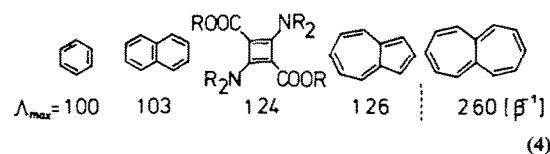
Die Röntgenstrukturanalyse von 1 ergab weiterhin, dass die Akzeptor-Substituenten um 20° aus der Vierringebene abknicken, ein Effekt, der sich durch MINDO/2-Minimierung von 16 nicht reproduzieren liess. Als stabile Struktur resultierte die angeführte ebene Form 16.

Weiss und Murrell³ schlossen aus einfachen HMO-Rechnungen mit unterschiedlichen Parametern für kurze und lange Bindungen ($\beta_{C-C}^{\pi}/\beta_{C-C}^{\sigma} = 0.56$), dass die rechteckige Struktur um 0.42 β stabiler sein sollte als eine quadratische Form. Dieses Resultat muss jedoch als Artefakt des angewandten Modells angesehen werden, da Benzol nach dem gleichen HMO-Verfahren ebenfalls eine höhere Stabilität (0.60 β) in einer lokalisierten Kekulé-Struktur besitzen sollte. Das in der gleichen Arbeit³ verwendete π -SCF-Verfahren zeichnet sich durch starke Bevorzugung lokalierter Strukturen aus. Dies geht aus dem Vergleich berechneter Bindungslängen mit experimentellen Werten hervor. So ergibt sich für ein [10]-Annulen eine berechnete Bindungsalternanz mit Abständen von 1.37 Å und 1.44 Å,³³ die jedoch bisher experimentell nicht bestätigt werden konnte.

Die symmetrie-reduzierende Bindungslokalisierung im unsubstituierten [4]-Annulen resultiert aus einer Jahn-Teller-Verzerrung, bei der die Entartung der Grenzorbitale

aufgehoben wird. Ein Mass für die Tendenz zur Bindungsfixierung ist der energetische Abstand der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten π -Orbitale.¹⁴ In der von Binsch, Heilbronner und Murrell³⁴ entwickelten Methode der Bindungsfixierung 2. Ordnung geht diese Energiedifferenz in die Berechnung des größten Eigenwerts λ_{\max} der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeits-Matrix ein. Die Autoren geben an, dass im Rahmen des HMO-Modells für Moleküle mit $\lambda_{\max} > 1.8 \beta^{-1}$ Bindungsfixierung 2. Ordnung eintritt. Wie der Vergleich in (4) zeigt, ist mit Hilfe dieses Modells für 1¹ keine Tendenz zur Bindungslokalisierung erkennbar.

Für Heptalen mit dem höchsten λ_{\max} -Wert der in (4) einander gegenübergestellten Systeme (2.60 β^{-1}) wurden kürzlich alternierende Bindungslängen und eine Aktivierungsenergie der Umwandlung der beiden äquivalenten Formen von nur 3.5 kcal/mol nachgewiesen.³⁵



Zusammenfassend ergeben weder PE-spektroskopische Argumente noch Modellrechnungen einen Hinweis auf eine Fluktuation zwischen bindungslokalisierten Strukturen 1a \rightleftharpoons 1b. Alle vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind vielmehr mit der Annahme einer rautenförmigen Struktur mit gleichen Bindungslängen im Vierring² sowie einer beträchtlichen π -Wechselwirkung vereinbar. Demnach ist das Donor-Akzeptor-substituierte Cyclobutadien 1 das erste gesicherte Beispiel für ein [4]-Annulen mit delokalisierten π -Bindungen im Vierring.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte wie früher angegeben.^{1,6} Als Reinheitskontrollen dienten NMR- und Massenspektren.

PE-Spektren wurden an einem Photoelektronen-Spekrometer PS 16/18 der Firma Perkin-Elmer, Beaconsfield, mit He(I)-Anregung und heizbarem Einlasssystem aufgenommen. Als Eichgase dienten Xe und Ar. UV-Spektren wurden an einem Zeiss PQR II, NMR-Spektren an einem Varian A60 A aufgenommen.

Für CNDO/S^{7,8} und MINDO/2-Rechnungen³¹ verwendeten wir die üblichen Standardparameter, in HMO-Rechnungen die Heteroatom-Parameter $\alpha_O = \alpha + \beta$, $\alpha_O = \alpha + 2\beta$, $\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$, $\beta_{C-O} = \beta_{C-N} = \beta$, $\beta_{C-O} = 0.8\beta$. Die eingesetzten Strukturdaten für 1 entsprechen denen der Röntgenstrukturanalyse,² für 2 und 5 idealisierten Standardwerten. Sämtliche Rechnungen wurden an der Telefunken TR440 des Leibniz-Rechenzentrums, München, durchgeführt.

Danksagung—Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, danken wir für Rechenzeit.

LITERATUR

- R. Gompper und G. Seybold, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968); *Ibid. Internat. Edit.* **7**, 824 (1968); J. D. Roberts, *Chem. Soc. Special Publication Nr. 12*, 111 (1958).
- H. J. Lindner und B. v. Gross, *Chem. Ber.* **107**, 598 (1974).
- R. Weiss und J. N. Murrell, *Tetrahedron* **27**, 2877 (1971).
- R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt und G. Seybold, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8480 (1973).
- H.-U. Wagner, unveröffentlicht.
- G. Seybold, Dissertation Univ. München (1969).
- J. Del Bene und H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807, 4050 (1968);

¹Die Anwendung des Modells auf heterosubstituierte Systeme ist zweifellos problematisch. Der Index soll daher nur als qualitativer Hinweis aufgefasst werden.

²Mit Ausnahme der π -SCF-Rechnungen.

- ⁴⁹, 1221 (1968); **50**, 563, 1126 (1969); G. Kuehnlenz und H. H. Jaffé, *Ibid.* **58**, 2238 (1973).
- ⁸J. Kroner, D. Proch, W. Fuss und H. Bock, *Tetrahedron* **28**, 1585 (1972); J. Kroner, W. Strack, F. Holsboer und W. Kosbahn, *Z. Naturforsch.* **28b**, 188 (1973); J. Kroner und D. Proch, *Tetrahedron Letters* 2537 (1972); J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **28b**, 416 (1973).
- ⁹D. A. Sweigart und D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5592 (1972).
- ¹⁰D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, London (1970); C. R. Brundle und M. B. Robin, in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, (Edited by F. C. Nachod und J. J. Zuckermann), Vol. 3, S. 1. Academic Press, New York (1971).
- ¹¹J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Z. Naturforsch.* **29b**, 476 (1974).
- ¹²R. L. Ellis, G. Kuehnlenz und H. H. Jaffé, *Theoret. Chim. Acta*, Berlin **26**, 131 (1972).
- ¹³T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933); W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **2**, 419 (1969).
- ^{14a}Zur Interpretation des Grundzustands von unsubstituiertem Cyclobutadien siehe W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5968 (1975); R. C. Haddon und G. R. J. Williams, *Ibid.* **97**, 6582 (1975); M. J. S. Dewar und H. W. Kollmar, *Ibid.* **97**, 2933 (1975); ^bR. Hoffmann, *Chem. Commun.* 240 (1969).
- ¹⁵G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig und A. Krebs, *Angew. Chem.* **86**, 597 (1974); *Ibid. Internat. Edit.* **13**, 544 (1974).
- ¹⁶G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier und A. Alzérreca, *Angew. Chem.* **87**, 194 (1975); *Ibid. Internat. Edit.* **14**, 172 (1975).
- ¹⁷H. Irngartinger und H. Rodewald, *Angew. Chem.* **86**, 783 (1974); *Ibid. Internat. Edit.* **13**, 740 (1974); vgl. auch die kürzlich bestimmte Röntgenstruktur von Tri(tert.butyl)-methoxycarbonyl - cyclobutadien: L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura und S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1973 (1975).
- ^{18a}N. C. Baird, *Inorg. Chem.* **12**, 473 (1973); ^bvgl. auch D. R. Armstrong und D. T. Clark, *Theoret. Chim. Acta*, Berlin, **24**, 307 (1972).
- ¹⁹H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer und D. Seebach, *Chem. Ber.* **107**, 1869 (1974).
- ²⁰B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, *Chem. Commun.* 1370 (1971).
- ²¹R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971); J. R. Swenson und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2331 (1970); R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1499 (1968).
- ²²Vgl. auch K.-H. A. Ostoja Starzewski, H. Bock und H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **87**, 197 (1975); *Ibid. Internat. Edit.* **14**, 173 (1975).
- ²³Vgl. z. B. H. Bock und H. Stafast, *Chem. Ber.* **105**, 1158 (1972); (Cyanäthylen); K. Wittel und H. Bock, *Ibid.* **107**, 317 (1974); (Halogenäthylen); K. Kimura, S. Katsumata, T. Yamazaki und H. Wakabayashi, *J. El. Spectr.* **6**, 41 (1975); P. Masclet, D. Grosjean, G. Mouvier und J. Dubois, *Ibid.* **2**, 225 (1973) (Alkyläthylen); S. D. Worley, *Chem. Commun.* 980 (1970) (Butadiene).
- ²⁴M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).
- ²⁵Zur Methode vgl. z. B. C. Müller, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 279 (1974); J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Chem. Ber.* **108**, 3807 (1975), sowie dort zitierte Literatur.
- ²⁶R. Boschi, J. N. Murrell und W. Schmidt, *Discuss. Faraday Soc.* **54**, 116 (1972).
- ²⁷R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1029 (1971).
- ²⁸Vgl. auch ESR-Untersuchungen von G. R. Stevenson, J. G. Concepción und L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5452 (1974).
- ²⁹R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **40**, 2474 (1964); *Advances Chem. Series* **42**, 83 (1964); N. C. Baird und M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* **45**, 2059 (1967); A. Finch, J. B. Leach und J. H. Morris, *Organometal. Chem. Rev.* **A4**, 1 (1969).
- ³⁰ $Q_A = \text{Kernladung } (A) - \sum_i^A N(i)c_{ia}^2; BI_{AB} = \sum_i^A \sum_j^B (c_{ia} c_{jb} N(i))^2$ Zur Definition der Bindungsindizes BI siehe K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968); D. R. Armstrong, P. G. Perkins und J. J. P. Stewart, *J. C. S. Dalton* 627 (1973).
- ³¹MINDO/2: N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3854 (1970); Minimisierung mit dem QCPE-Programm 217 von J. W. McIver und A. Komornicki, *Chem. Phys. Letters* **10**, 303 (1971).
- ³²H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **85**, 920 (1973); *Ibid. Internat. Edit.* **12**, 848 (1973).
- ³³M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, S. 179. McGraw-Hill, New York (1969).
- ³⁴G. Binsch, E. Heilbronner und J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **11**, 305 (1966); G. Binsch, I. Tamir und R. D. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2445 (1969).
- ³⁵E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **86**, 777 (1974); *Ibid. Internat. Edit.* **13**, 732 (1974).