

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt. Die UV.- und IR.-Spektren wurden in unserem Institut unter Leitung von Herrn Dr. *E. Heilbronner* und Herrn Prof. *H. H. Günthard* aufgenommen.

Zusammenfassung.

Das früher von *Ch. Balant*, *Ch. A. Vodoz*, *H. Kappeler & H. Schinz* durch intramolekulare Acylierung von Geranumsäure erhaltenes Piperitenon wurde auf analoge Weise – unter geringer Änderung der Versuchsbedingungen – auch aus Lavandulylsäure gewonnen. Dadurch ist die Überführung eines Vertreters der Lavandulylreihe in ein p-Cymolderivat verwirklicht.

Aus (\pm) und aus (+)-Citronellsäure wurde (\pm)- bzw. (+)-Pulegon hergestellt.

Die β, γ -Dihydro-lavandulylsäure lieferte bei gleicher Behandlung Piperiton.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

24. Das Kompositions-Prinzip: Eine anschauliche Methode zur elektronen-theoretischen Behandlung nicht oder niedrig symmetrischer Moleküle im Rahmen der MO-Theorie

von E. Heilbronner.

(10. XII. 52.)

Einleitung.

Die qualitative Elektronen-Theorie organischer Verbindungen – im Sinne von *R. Robinson* und *C. K. Ingold*¹⁾ – gehört heute zum Rüstzeug jedes organischen Chemikers. In letzter Zeit haben sich nun die Bestrebungen gehäuft²⁾, die Konzepte dieser Theorien so in die Sprache der MO-Theorie zu übersetzen, dass eine sinngemäße Erweiterung und Präzisierung der ursprünglichen Begriffe erreicht wird. Die wünschenswerte Anwendung der so abgeleiteten semi-quantitativen Regeln birgt aber für den mathematisch nur wenig geschulten Chemiker zwei wesentliche Schwierigkeiten in sich. Erstens sind viele Formeln und ihre Ableitung für ihn „undurchsichtig“ und nur schwer mit den mehr intuitiven Begriffen der qualitativen Elektronen-Theorie zu

¹⁾ *R. Robinson*, Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions, London, 1932; *C. K. Ingold*, Chem. Rev. **15**, 225 (1932).

²⁾ Aus der Vielzahl von Arbeiten seien die folgenden herausgehoben: *M. J. S. Dewar*, Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford, 1949. *M. J. S. Dewar*, Ann. Rep. **48**, 112 (1951); *R. D. Brown*, Quart. Rev. **6**, 63 (1952); *C. A. Coulson*, Valence, Oxford, 1952; *B. Pullman & A. Pullman*, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952.

verknüpfen, und zweitens führt die übliche mathematische Behandlung nicht oder niedrig symmetrischer Moleküle schnell zu weitläufigen Rechnungen, die nach den klassischen Methoden erfahrungsgemäß nur schwer auf den ersten Anhieb fehlerfrei durchgeführt werden können.

In der vorliegenden Arbeit soll ein einfaches Kompositions-Prinzip beschrieben werden, das ein übersichtliches und schnelles Arbeiten mit der MO-Theorie, in ihrer üblichen, nullten LCAO-Näherung, mit nur elementaren Mitteln erlaubt. Außerdem besitzt die Methode den Vorteil grosser Anschaulichkeit, insbesondere was die Ableitung wichtiger Grössen, wie zum Beispiel der Bindungsordnung oder der Elektronendichte, und die Ausführung einfacher Störungsrechnungen betrifft.

Die einfacheren Formeln dieser Methode sind bereits in anderem Zusammenhang vor längerer Zeit von *J. E. Lennard-Jones* und von *C. A. Coulson* abgeleitet und verwendet worden¹⁾. Nachdem die vorliegende Arbeit abgeschlossen war, konnten manche Teile der einfacheren Formeln in mehr oder weniger versteckter Form in anderen Arbeiten wieder gefunden werden²⁾. Da aber unseres Wissens die Methode als Ganzes noch nirgends ausgebaut und zusammenfassend beschrieben wurde und auch die Standard-Werke über MO-Theorie, die erst kürzlich erschienen³⁾, keine Hinweise auf das Bestehen einer solchen Methode enthalten, glauben wir, dass eine einfache Darstellung für den Chemiker von Nutzen sein kann.

Grundlagen.

Das als MO-Theorie bekannte Näherungsverfahren ist in seinen wesentlichen Zügen bereits wiederholt beschrieben worden⁴⁾. In der LCAO-Näherung schreibt man für jede Bahn j (Bahn = MO = molecular orbital⁵⁾) eines einzelnen Elektrons k mit den Koordinaten \vec{x}_k im Feld des „Kerns“⁶⁾ der Molekel eine Wellenfunktion $\Phi_j(k)$ als Linearkombination der einzelnen am π -Elektronensystem beteiligten Atom-Eigenfunktionen (AO = atomic orbital) $\chi_r(k)$, wie es in der Formel (1) dargestellt ist.

$$\Phi_j(k) = c_{j1} \chi_1(k) + c_{j2} \chi_2(k) + \dots + c_{jn} \chi_n(k) = \sum_{r=1}^n c_{jr} \chi_r(k). \quad (1)$$

¹⁾ *J. E. Lennard-Jones*, Proc. Roy. Soc. London **A 158**, 280 (1937); *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc. London **164**, 383 (1938).

²⁾ Auch hier soll nur eine kleine Auswahl von Arbeiten erwähnt werden: *M. J. S. Dewar*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **45**, 638 (1949); *M. Mayot, G. Berthier & B. Pullman*, J. Physique Rad. **12**, 652 (1949); *B. Pullman & A. Pullman*, l. c., Seite 527. *J. de Heer*, Thesis, Amsterdam. Entsprechend einer persönlichen Mitteilung von Prof. *C. A. Coulson* sind den Formeln (18) und (19) analoge Ausdrücke von ihm in letzter Zeit abgeleitet worden und befinden sich bereits im Druck.

³⁾ *C. A. Coulson*, Valence, Oxford, 1952; *B. Pullman & A. Pullman*, l. c.; *Y. K. Syrkin & M. E. Diatkina*, Structure of Molecules and the Chemical Bond, London 1950.

⁴⁾ *C. A. Coulson*, Quart. Rev. **I**, 144 (1947); *C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins*, Proc. Roy. Soc. **191A**, 39 (1947). Siehe auch die bereits zitierten Standardwerke.

⁵⁾ Die Bezeichnung MO wird oft sowohl für die Wellenfunktion $\Phi_j(k)$ als auch für die bildlich gemeinte „Bahn“, die erst sekundär von einem Elektron besetzt wird, gebraucht.

⁶⁾ *R. S. Mulliken*, La Liaison Chimique, Paris 1950, Seite 169. Darunter soll die betreffende Molekel im richtigen Hybridisierungszustand aller Atome, aber ohne die mobilen Elektronen des π -Elektronensystems, verstanden werden.

Man normiert meistens die $\Phi_j(k)$, was unter den weiter unten angegebenen Vereinfachungen (8) schliesslich auf die Bedingung (2) für die Koeffizienten c_{jr} hinausläuft:

$$\sum_{r=1}^n c_{jr}^2 = 1. \quad (2)$$

Für den exakt angebbaren Hamilton-Operator $H_{op}(k)$ eines Elektrons k im Feld des „Kerns“ der Molekel kann mit Hilfe einer beliebigen, den Grundbedingungen für Wellenfunktionen¹⁾ genügenden Funktion F und gemäss einem allgemeinen Satz²⁾, ein Energiewert E nach der Formel (3) ausgerechnet werden:

$$E = \frac{\int_R^F H_{op} F d\tau}{\int_R^F F^* F d\tau} \quad (3)$$

Dieser Wert E hat die bemerkenswerte Eigenschaft, dass er immer grösser ist als der niedrigste Eigenwert ϵ_0 der zu H_{op} gehörigen Wellengleichung $H_{op}\Psi = \epsilon \Psi^3)$.

Setzen wir nun in (3) für F unseren empirischen Ansatz (1) ein, wobei wir berücksichtigen, dass Φ_j reell und normiert ist (das heisst, dass $\int_R^{\Phi_j^2} d\tau = 1$ ist), so erhalten wir entsprechend der Formel (4) den Näherungswert E_j als eine Funktion der noch frei wählbaren Parameter c_{jr} :

$$E_j(c_{jr}) = \int_R^{\Phi_j(c_{jr}) H_{op} \Phi_j(c_{jr})} d\tau. \quad (4)$$

Da nach oben zitiertem Satz die Grösse E_j eine um so bessere Näherung darstellen muss, je tiefer sie liegt, suchen wir ihr Minimum in Funktion der Parameter c_{jr} , indem wir das totale Differential von E_j gleich Null setzen. Dies führt dann über die Forderung nicht trivialer Lösungen zur Säkular-Determinante (5). Diese ist vom Grad n .

$$|H_{rs} - S_{rs} E| = 0. \quad (5)$$

In dieser Determinante bedeuten:

$$H_{rs} = \int_R^{\chi_r H_{op} \chi_s} d\tau, \quad (6)$$

$$S_{rs} = \int_R^{\chi_r \chi_s} d\tau = \text{Overlap-Integral}. \quad (7)$$

Die Wurzeln der Säkular-Determinante (5) sind die im Rahmen des gewählten Näherungsverfahrens besten Annäherungen an die wahren Eigenwerte des Hamilton-Operators H_{op} der zu untersuchenden Molekel. Die für die Beurteilung des chemischen Verhaltens der Molekel äusserst wichtigen Koeffizienten c_{jr} erhält man entweder dadurch, dass man die Näherungswerte E_j — das heisst die gefundenen Wurzeln der Determinante (5) — in (5) einsetzt und die Minoren der Elemente der ersten Zeile berechnet, oder indem man das System von Simultangleichungen, das zu (5) führte, unter Berücksichtigung der Bedingung (2) löst, nachdem man für E_j den gefundenen Wert eingesetzt hat.

¹⁾ Diese sind, dass die Funktion F stetig und eindeutig sein muss. Ausserdem muss das Integral

$$\int_R^F F^* F d\tau$$

existieren.

²⁾ Vgl. zum Beispiel: L. Pauling & E. B. Wilson jr., Introduction to Quantum-Mechanics, New York, 1935, Seite 180.

³⁾ In den folgenden Formeln soll der Hinweis auf die Koordinate k des Elektrons nicht mehr angegeben werden, um die Formeln übersichtlicher zu gestalten.

Will man, wie üblich, nur semi-quantitative Aussagen erhalten, so nimmt man die folgenden drastischen Vereinfachungen vor, da sich empirisch gezeigt hat, dass die Resultate auch dann oft noch sinnvoll bleiben.

$$S_{rs} = \delta_{rs} \equiv \text{Kronecker'sches Symbol}^1), \quad (8)$$

das heisst: $S_{rs} = 0$, wenn $r \neq s$

$$S_{rr} = 1$$

$$H_{rr} = \int_R \chi_r H_{op} \chi_r d\tau = \text{Coulomb-Integral} \quad (9)$$

$$H_{rr} = \alpha + g_r \beta$$

Atom $r = \text{C-Atom}$, dann $g_r = 0$

Atom $r = \text{N-Atom}$, dann $g_r = 1$

Atom $r = \text{O-Atom}$, dann $g_r = 2$

$$H_{rs} = \int_R \chi_r H_{op} \chi_s d\tau = \text{Resonanz-Integral} \quad (10)$$

$$H_{rs} = h_{rs} \beta$$

a) r und s nicht gebundene Atome: $h_{rs} = 0$

b) r und s gebundene Atome:

$r = \text{C-Atom}$ und $s = \text{C-Atom}$: $h_{rs} = 1$

$r = \text{C-Atom}$ und $s = \text{N-Atom}$: $h_{rs} = 1$

$r = \text{C-Atom}$ und $s = \text{O-Atom}$: $h_{rs} = 2\frac{1}{2}$

Ausserdem gilt durchwegs, dass $S_{rs} = S_{sr}$ und $H_{rs} = H_{sr}$ ist. Schliesslich wollen wir noch die folgende Abkürzung (11) einführen:

$$w = \frac{\alpha - E}{\beta}. \quad (11)$$

Gestützt auf die hier kurz skizzierten Grundlagen sind zur Lösung eines gegebenen Problemes gewöhnlich die folgenden fünf Schritte auszuführen:

1. Schritt: Aufstellen der Säkular-Determinante (5) für das gegebene molekulare System unter Berücksichtigung der Vereinfachungen (8), (9), (10) und (11).
2. Schritt: Entwickeln der Säkular-Determinante (5) in ihr Äquivalentes Polynom $P(w)$.
3. Schritt: Aufsuchen der n -Wurzeln w_j des Polynoms $P(w)$.
4. Schritt: Berechnung der Koeffizienten c_{jr} .
5. Schritt: Berechnung der interessierenden Grösse (Elektronendichte, Bindungs-Ordnung, Lokalisierungs-Energie etc.) aus den Koeffizienten c_{jr} .

Besitzt die Molekel Symmetrie, so wird man zwischen den Schritten 1 und 2 eine Faktorisierung der Säkular-Determinante vornehmen.

Schritt 2 birgt die Gefahr in sich, dass Vorzeichen oder Flüchtigkeitsfehler begangen werden. Er muss deshalb meist zweimal, wenn möglich von zwei verschiedenen Rechnern, ausgeführt werden.

¹⁾ Nachdem man die Eigenwerte E_j von (5) unter Berücksichtigung von (8) gefunden hat, kann man hinterher dem endlichen Overlap-Integral zwischen gebundenen AO's (r und $r+1$) durch die Wheland'sche Substitution Rechnung tragen: G. W. Wheland, Am. Soc. **63**, 2025 (1941).

Schritt 3 wird meist nach selbst-korrigierenden Verfahren oder auf programm-gesteuerten Maschinen ausgerechnet.

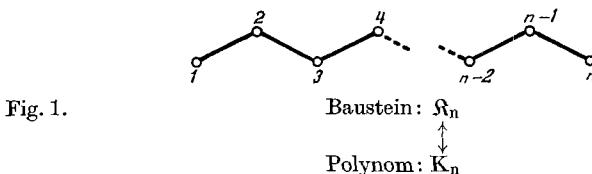
Schritt 4 ist zeitraubend, wenn man ihn für grössere, nicht symmetrische Moleküle ausführt.

Mit Hilfe des im nächsten Abschnitt beschriebenen Kompositions-Prinzips kann nun das Polynom $P(w)$ direkt vom Formelbild der Moleköl abgelesen werden, wobei das Entwickeln der Säkular-Determinante dahinfällt. Ausserdem hat man es damit in der Hand, den Schritt 4 und den Schritt 5 durch äquivalente, weniger zeitraubende Rechnungen zu ersetzen.

Das Kompositions-Prinzip.

Die Bauelemente, aus denen wir unsere Moleköl (oder besser gesagt deren π -Elektronen-System) aufbauen wollen, sollen im Folgenden immer mit gothischen, die dazugehörigen Polynome durch gewöhnliche Buchstaben gekennzeichnet werden.

Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen wählen wir eine Kette R_n von n Kohlenstoff-AO¹⁾. Die Bindungen zwischen zwei konsekutiven AO's sollen alle identisch²⁾ sein. (Siehe Fig. 1.)



Unter Berücksichtigung der Vereinfachungen (8), (9), (10) und (11) lautet die Säkular-Determinante (5) für eine solche lineare Kette R_n von n AO's wie folgt:

$$\left| \begin{array}{cccc|c} w & 1 & & & \\ 1 & w & 1 & & \\ & 1 & w & 1 & \\ & & \ddots & & \\ & & & 1 & w & 1 \\ & & & & 1 & w \end{array} \right| = 0 \quad (12)$$

Grad n

Entwickelt man eine solche Determinante (12) vom Grad n in ihr Polynom $K_n(w)$ ³⁾ ($K_n(w) = \sum_{i=0}^n k_i w^i$), so lässt sich leicht zeigen, dass die folgende Rekursionsformel gilt:

$$K_n(w) = w K_{n-1}(w) - K_{n-2}(w). \quad (13)$$

¹⁾ Unter AO soll hier immer ein 2 p_z-AO verstanden werden.

²⁾ Es handle sich dabei um eine π -Bindung zwischen zwei 2 p_z-Kohlenstoff-AO's im Abstand von 1,39 Å. Eine solche Bindung soll im Folgenden immer als Standard-Bindung bezeichnet werden. Ihr Resonanz-Integral ist β .

³⁾ Der untere Index n , den wir dem Symbol für die Polynome jeweils beifügen werden, gibt immer den Grad des Polynoms an.

In der Tab. I des Anhangs zu dieser Arbeit haben wir für die Polynome $K_n(w)$ mit $n = 2, 3, 4, \dots, 10$ die Koeffizienten k_i angegeben. An Hand dieser Tab. lässt sich die Formel (13) leicht verifizieren.

Die Ketten \mathfrak{K}_n und ihre zugeordneten Polynome $K_n(w)$ bilden die eigentlichen Bauelemente für das Kompositions-Prinzip, da alle anderen Bauelemente auf sie zurückgeführt werden können. Es hat sich aber als rationell erwiesen, als Grundbauelemente noch weitere, kompliziertere Bauelemente zu verwenden. Für diese haben wir in den Tab. II bis IX die Koeffizienten a_i ihrer Polynome $P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i$ angegeben. Auf die einzelnen Gruppen von Polynomen werden wir noch zurückkommen.

Um aus den gegebenen Bauelementen das Polynom $Q(w)$ eines uns interessierenden π -Elektronensystems aufzubauen, benötigen wir lediglich einen kleinen Formelschatz, der hier ohne Beweis angegeben werden soll. Die Formeln lassen sich alle durch wenige Sätze aus der Theorie der Determinanten beweisen.

A. Schliessen einer Kette \mathfrak{K}_n zum Ring \mathfrak{R}_n .

Entsprechend der Fig. 2 soll eine Kette \mathfrak{K}_n von n AO's so zu einem Ring \mathfrak{R}_n geschlossen werden, dass die Bindung zwischen den AO's 1 und n wieder eine Standard-Bindung, wie sie bereits in der Kette \mathfrak{K}_n vorliegen, ist.

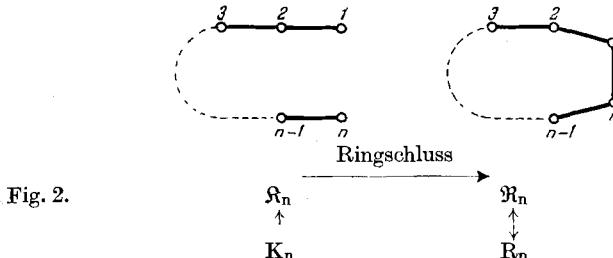


Fig. 2.

Das gesuchte Polynom R_n ¹⁾ für den Ring \mathfrak{R}_n lautet:

$$R_n = K_n - K_{n-2} - 2(-1)^n \quad (14)$$

Polynome R_n für Ringe mit drei bis sieben Gliedern sind in der Tab. II angegeben.

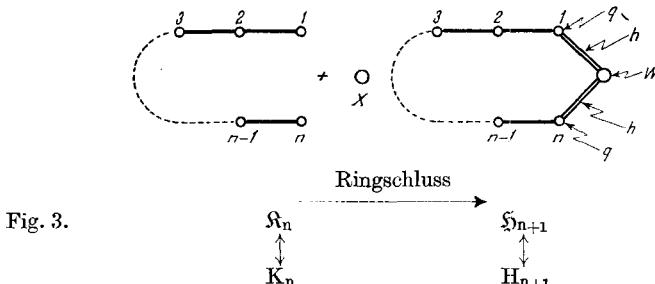
B. Ringschluss einer Kette \mathfrak{K}_n über ein Hetero-AO²⁾ (X in Fig. 3).

Dieser Ringschluss ist am besten durch die folgende Fig. 3 gekennzeichnet. Wir nehmen an, dass den neuen Bindungen zwischen

¹⁾ In dieser, sowie in den folgenden Formeln soll die Grösse w der besseren Übersicht wegen nicht mehr explizite angegeben werden.

²⁾ Darunter verstehen wir ein 2 p-AO, das einem Stickstoff- oder Sauerstoff-Atom gehört. Es gelten dann die Grössen, die unter (9) und (10) für das Coulomb- und das Resonanz-Integral angegeben wurden.

dem Hetero-AO X und den Kohlenstoff-AO's 1 und n ein Resonanz-Integral $h\beta$ gemäss der Vereinfachung (10) zukommt, und dass das Coulomb-Integral des Hetero-AO X den Wert $\alpha + g\beta$ aufweist, wie es unter (9) beschrieben ist. In diesem Fall tritt in der Säkular determinante (5) für das Hetero-AO an Stelle der Abkürzung w (Formel(11)) die Grösse $w + g$ auf, die wir mit W abkürzen wollen. In der Fig. 3 haben wir die je nach Hetero-AO einzusetzenden Parameter W und h neben die betreffenden Elemente angeschrieben. Schliesslich wollen wir noch dem I-Effekt des Hetero-AO auf die beiden Kohlenstoff-AO's 1 und n Rechnung tragen, indem wir die Störung q des Coulomb-Integrals dieser beiden AO's anbringen.

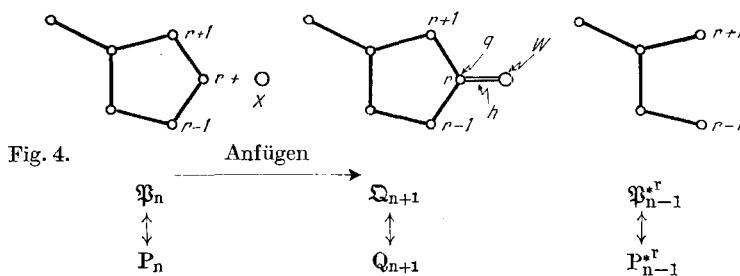


Das Polynom H_{n+1} des $n+1$ -gliedrigen Hetero-Ringes \mathfrak{H}_{n+1} lautet dann:

$$H_{n+1} = W K_n + 2(Wq - h^2) K_{n-1} + (Wq^2 - 2h^2 q) K_{n-2} + 2h^2(-1)^n \quad (15)$$

C. Anschluss eines Hetero-AO an ein beliebiges Bauelement \mathfrak{P}_n .

Entsprechend der Fig. 4 wollen wir an ein bestehendes Bauelement \mathfrak{P}_n (das bereits beliebig viele Hetero-AO's enthalten darf) über eine Bindung mit dem Resonanz-Integral $h\beta$ ein Hetero-AO X (Coulomb-Integral $\alpha + g\beta$, woraus sich wiederum W ergibt) an das Kohlenstoff-AO r anschliessen. Die durch den I-Effekt des Hetero-AO verursachte Störung des Coulomb-Integrals des Kohlenstoff-AO r sei q.



Wir wollen nun unter P_{n-1}^{*r} das Polynom jenes Bauelementes verstehen, das man durch Entfernen des AO r aus dem Verband der

übrigen AO in \mathfrak{P}_n erhält. Ist P_n vom Grad n, so ist P_{n-1}^{*r} vom Grad $n - 1$. (Vergleiche Fig. 4, wo ein solches reduziertes Bauelemente eingezeichnet ist.) Es sei P_n das Polynom des nicht substituierten Bauelementes \mathfrak{P}_n und Q_{n+1} das Polynom des neuen Bauelementes \mathfrak{Q}_{n+1} , das man durch Anfügen des Hetero-AO X an \mathfrak{P}_n erhalten hat. Dann gilt die Formel (16).

$$Q_{n+1} = W P_n + (qW - h^2) P_{n-1}^{*r} \quad (16)$$

Für den Fall, dass das substituierende AO X selbst auch wieder ein Kohlenstoff-AO ist, vereinfacht sich die Formel (16) zum Ausdruck (16 b), indem W in w übergeht, h identisch gleich 1 wird und q verschwindet.

$$Q_{n+1} = w P_n - P_{n-1}^{*r} \quad (16b)$$

D. Zusammenfügen zweier Bauelemente \mathfrak{A}_n und \mathfrak{B}_m mittels einer Bindung.

Es seien \mathfrak{A}_n und \mathfrak{B}_m die beiden zu verbindenden Bauelemente und A_n und B_m ihre zugeordneten Polynome. Die neu zu bildende Bindung, deren Resonanz-Integral $h\beta$ sei, soll das Kohlenstoff-AO r des Bauelementes \mathfrak{A}_n mit dem Kohlenstoff-AO s des Bauelementes \mathfrak{B}_m verbinden. Dabei sollen die Störungen der Coulomb-Integrale der beiden Kohlenstoff-AO r und s die Werte q_r und q_s haben. A_{n-1}^{*r} und B_{m-1}^{*s} sollen wie im Abschnitt C die Polynome der reduzierten Bauelemente \mathfrak{A}_{n-1}^{*r} und \mathfrak{B}_{m-1}^{*s} bedeuten. Alle diese Größen und ihre Beziehungen lassen sich wohl am besten aus der Fig. 5 herauslesen.

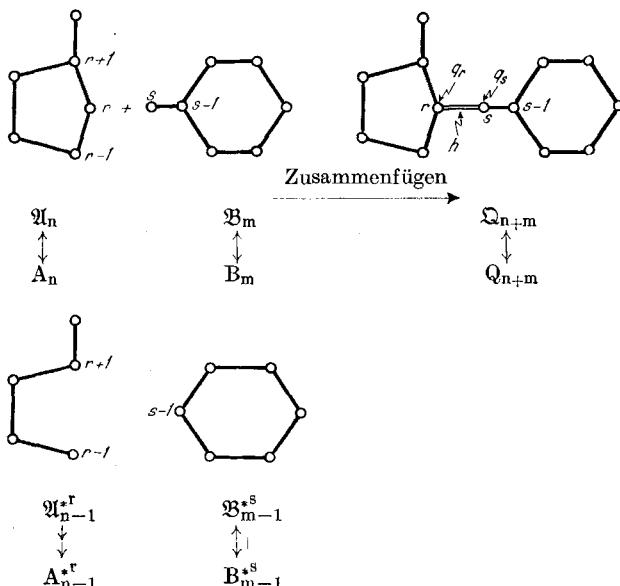


Fig. 5.

Das Polynom Q_{n+m} der beiden vereinigten Bauelemente \mathfrak{A}_n und \mathfrak{B}_m lautet dann:

$$\boxed{Q_{n+m} = (A_n + q_r A_{n-1}^{*r}) (B_m + q_s B_{m-1}^{*s}) - h^2 A_{n-1}^{*r} B_{m-1}^{*s}} \quad (17)$$

Für den Fall, dass die Bindung zwischen den Kohlenstoff-AO's r und s eine Standard-Bindung ist, vereinfacht sich der Ausdruck (17) zu (17 b), indem man $q_r = q_s = 0$ setzt und für h den Wert 1 annimmt.

$$\boxed{Q_{n+m} = A_n B_m - A_{n-1}^{*r} B_{m-1}^{*s}} \quad (17b)$$

In den Tab. III bis VIII haben wir die Koeffizienten a_i der Polynome $P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i$ einfacherer zusammengesetzter Bauelemente angegeben. Da es sich durchwegs um Kohlenstoff-AO's und um Standard-Bindungen handelt, können alle Polynome dieser Tab. mittels der Formel (17 b) aus den Polynomen K_n und R_n für Ketten \mathfrak{K}_n und Ringe \mathfrak{R}_n (Tab. I und II) abgeleitet werden.

E. Aufbau höherer Ringsysteme: Annelierung ohne Hetero-AO.

Schliesslich benötigen wir noch Formeln, um an gegebene, bereits Ringe enthaltende Bauelemente weitere Ringe in ortho-Kondensation (linear oder angulär) anzubauen.

Wir gehen dazu so vor, dass wir an ein bestehendes Bauelement zuerst nach Formel (17) oder (17 b) eine Kette der nötigen Länge anfügen, um das Bauelement \mathfrak{P}_n zu erhalten. (Siehe Fig. 6, oberstes Schema.) Wir numerieren nun die AO's des Bauelementes \mathfrak{P}_n , indem wir am freien Ende der zum Ring zu schliessenden Kette mit 1 beginnen, wie es in Fig. 6 dargestellt ist. (Vergleiche auch das erste Beispiel des nächsten Paragraphen.) Die letzte Zahl n fällt dann auf jenes, zur Kette ortho-ständige AO, das wir beim Ringschluss mit dem AO 1 über die Bindung 1 – n verbinden werden. (Diese neue Bindung ist im obersten Schema der Fig. 6 als dünner Strich eingetragen.) Es sei nun $\mathfrak{P}_{n-2}^{*1^n}$ jenes reduzierte Bauelement, das man durch Entfernen der AO's 1 und n aus dem Verband der übrigen $n-2$ AO's des Bauelementes \mathfrak{P}_n erhält. (Siehe Fig. 6, zweites Schema von oben.) Ausserdem seien P'_{Hn} , P'_{IM} und P'_{KL} die Polynome jener reduzierten Bauelemente \mathfrak{P}'_{Hn} , \mathfrak{P}'_{IM} und \mathfrak{P}'_{KL} die dadurch entstehen, dass man die links der Brückenbindungen H—n, I—M und K—L befindlichen Bauelement-Reste isoliert betrachtet. Auch hier dürfte ein Blick auf die Fig. 6 die Zusammenhänge am besten erklären. (Siehe die drei untersten Schematas der Fig. 6.)

Unter Verwendung der so definierten Teilpolynome lässt sich das Polynom Q_n des Bauelementes \mathfrak{Q}_n , das man durch Ausführung des Ringschlusses zwischen den AO's 1 und n im Bauelement \mathfrak{P}_n erhalten hat, nach der Formel (18) berechnen.

$$\boxed{Q_n = P_n - P_{n-2}^{**1n} - 2(-1)^n \left[1 - (-1)^{n-H} P'_{Hn} - (-1)^{M-I} P'_{MI} - (-1)^{L-K} P'_{KL} - \dots \right]} \quad (18)$$

$$= P_n - P_{n-2}^{**1n} - 2(-1)^n \Sigma$$

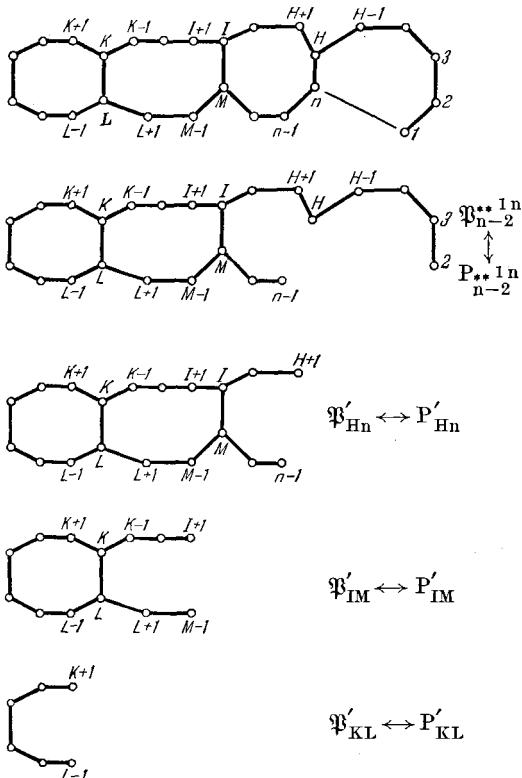


Fig. 6.

Die Punkte nach dem letzten Glied der ersten Formel in (18) sollen darauf hindeuten, dass die als Σ bezeichnete Summe für Ring-systeme, die mehr Ringe enthalten als in unserem Schema angegeben ist, sinngemäss weiterzuführen ist. Schliesslich weisen wir darauf hin, dass wir für die gestrichenen Polynome (P') dieser Summe den unteren Index des Grades des Polynoms weggelassen haben. Der Grad ist jeweils $x - y - 1$ für ein Polynom P'_{yx} .

Falls das Resonanz-Integral der neuen Bindung $1-n$ nicht das einer Standard-Bindung ist, sondern den Wert $h\beta$ besitzt, erhält man an Stelle der Formel (18 b) die Formel (18 b).

$$\boxed{Q_n = P_n - h^2 P_{n-2}^{**1n} - 2 h^2 (-1)^n \cdot \Sigma} \quad (18b)$$

F. Aufbau höherer Ringsysteme: Annelierung über ein Hetero-AO.

Wenn wir, wie im vorhergehenden Beispiel, den Ringschluss statt über eine Standard-Bindung 1—n, über ein Hetero-AO X ausgeführt hätten, so würden wir das in Fig. 7 dargestellte Bauelement erhalten.

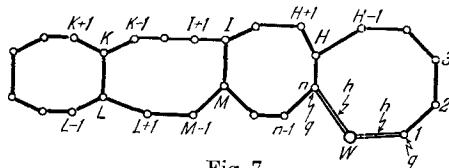


Fig. 7.

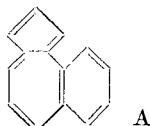
Unter Beibehaltung der bereits wiederholt zitierten Definitionen können wir das Polynom Q_{n+1} des Bauelementes mit Hilfe der Formel (19) ohne weiteres berechnen. Das Symbol Σ ist die durch die Formel (18) definierte Summe der reduzierten Polynome P'_{nH} , P'_{IM} und P'_{KL} .

$$Q_{n+1} = WP_n + (Wq - h^2)(P_{n-1}^{*1} + P_{n-1}^{*n}) + P_{n-2}^{**1n}(Wq^2 - 2h^2q) + 2h^2(-1)^n \cdot \Sigma \quad (19)$$

Polynome Q_n für zwei Ringe in ortho-Kondensation sind in der Tab. IX des Anhangs angegeben.

Beispiele.

1. Berechnung des Polynoms $Q_n(w)$ eines aromatischen Kohlenwasserstoffes: 4,5-Benz-azulen (Formel A).



An Stelle der Polynome sei jeweils das Schema des Bauelementes, auf das sich das Polynom bezieht, gesetzt. Nach Formel (18) gilt der Zusammenhang (20):

$$Q_{14} = P_{14} - (IV) - 2(-1)^{14} \left\{ (IV) - (V) - (I) \right\} \quad (20)$$

Die römischen Zahlen unter den letzten drei Schemata geben an, in welcher Tab. des Anhangs die dazugehörigen Polynome zu finden sind. Gesucht ist das über dem ersten Schema stehende Polynom Q_{14} , während das Polynom P_{14} nach der Regel (17b) entsprechend der Formel (21) aus den bekannten Polynomen der Tab. I, VI und VII zu bilden ist.

$$P_{14} = (VII) \begin{pmatrix} R_3 \\ (I) \end{pmatrix} - (VI) \begin{pmatrix} R_2 \\ (I) \end{pmatrix} \quad (21)$$

Im Folgenden sind die auszuführenden Rechnungen inklusive aller Nebenrechnungen, die zur Ableitung der Säkular-Gleichung des 4,5-Benz-azulens (Formel A) nötig sind, dargestellt.

$$\begin{aligned} P_{14} = & (w^{11} - 12w^9 + 51w^7 - 95w^5 + 2w^4 + 76w^3 - 6w^2 - 20w + 4)(w^3 - 2w) - \\ & (w^{10} - 10w^8 + 33w^6 - 44w^4 + 21w^2 - 1)(w^2 - 1) \end{aligned} \quad (21\text{b})$$

$$\begin{array}{rrrrrrr} w^{14} - 12w^{12} + 51w^{10} & - & 95w^8 + & 2w^7 + & 76w^6 - & 6w^5 - & 20w^4 + & 4w^3 \\ - 2w^{12} + 24w^{10} & - & 102w^8 & + 190w^6 - & 4w^5 - 152w^4 + 12w^3 + & 40w^2 - & 8w \\ - w^{12} + 10w^{10} & - & 33w^8 & + 44w^6 & - 21w^4 & + w^2 & \\ + w^{10} & - & 10w^8 & + 33w^6 & - 44w^4 & + 21w^2 & - 1 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{rrrrrrr} P_{14} = w^{14} - 15w^{12} + 86w^{10} & - & 240w^8 + & 2w^7 + 343w^6 - 10w^5 - 257w^4 + 16w^3 + & 62w^2 - & 8w - 1 \\ \text{aus Tab. IV} & - & w^{12} + 12w^{10} & - 53w^8 & + 108w^6 & - 104w^4 & + 42w^2 \\ & & & & & & - 4 \\ \text{aus Tab. IV} & & + 2w^8 & - 18w^7 & + 52w^5 & - 58w^3 & + 22w \\ \text{aus Tab. I} & & & & & - 2w^4 & + 6w^2 & - 2 \end{array} \right\}$$

$$Q_{14} = w^{14} - 16w^{12} + 98w^{10} + 2w^9 - 293w^8 - 16w^7 + 451w^6 + 42w^5 - 343w^4 - 42w^3 + 110w^2 + 14w - 9$$

2. Berechnung von c_{jr}^2 für gegebene r und j.

Diesem und dem nächsten Beispiel soll folgende Bemerkung vorausgeschickt werden.

Gegeben sei ein Polynom $P_n(w)$ und dessen n reelle Wurzeln w_1, \dots, w_n , sowie ein zweites Polynom $Q_n(w)$ vom gleichen Grad n, dessen n Wurzeln w'_1, \dots, w'_n zu suchen sind. Wir definieren das Polynom $S_m(w)$ ($m \leq n$) als die Differenz zwischen $Q_n(w)$ und $P_n(w)$. (Siehe Formel 22.)

$$Q_n(w) = P_n(w) + S_m(w). \quad (22)$$

Wir setzen für die Wurzeln w'_j den Wert $w_j + \Delta_j$ in die Formel (22) ein und entwickeln in eine Taylor'sche Reihe, wobei wir berücksichtigen, dass $Q(w'_j)$ und $P(w_j)$ beide gleich Null sind.

$$0 = P'(w_j) \Delta_j + \frac{P''(w_j)}{2} \Delta_j^2 + \dots + S(w_j) + S'(w_j) \Delta_j + \frac{S''(w_j)}{2} \Delta_j^2 + \dots \quad (23)$$

Wenn $|\Delta_j| \ll |w_j|$, dann kann man die Glieder in Δ_j^2 und in höheren Potenzen von Δ_j vernachlässigen. Man erhält so die Formel (24):

$$\Delta_j \approx \frac{-S(w_j)}{Q'(w_j)}. \quad (24)$$

Diese Formel lässt sich wie folgt für die Berechnung der c_{jr}^2 verwenden:

Wir betrachten die Fig. 4 und die dazugehörige Formel (16). Wenn wir in letzterer den Parameter $h = 0$ setzen, dann wirkt der „Substituent“ X einzig durch den I-Effekt auf die ursprünglich ungestörte Molekel \mathfrak{P}_n ein. Es entspricht dies einer Störung des Coulomb-Integrals α_r des Kohlenstoff-AO's r durch eine Ladung, die wir der Molekel \mathfrak{P}_n nähern. Diese Störungs-Energie sei $q_r \beta$. Ist $q_r \beta$ klein gegen α , so lässt sich voraussagen, dass auch Δ_j für den Eigenwert w_j klein gegen diesen sein wird. Wir kommen so in den Geltungsbereich der Formel (24).

Wir berechnen nun $S_m(w)$ aus der Formel (16) und setzen den gefundenen Wert in (24) ein. Nach wenigen Umformungen erhalten wir dann den Ausdruck (25):

$$\Delta_j = -q_r \frac{P_{n-1}^*(w_j)}{P_n'(w_j)}. \quad (25)$$

Da nach einer klassischen Formel der MO-Theorie $\partial w'_j / \partial \alpha_r = c_{jr}^2$ ist, lässt sich aus (25) c_{jr}^2 leicht berechnen.

$$\frac{\partial w'_j}{\partial \alpha_r} = \left(\frac{\partial \Delta_j}{\partial q_r} \right)_{q_r=0} = - \frac{P_{n-1}^*(w_j)}{P_n'(w_j)} = c_{jr}^2. \quad (26)$$

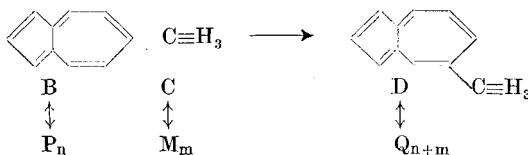
Es ist noch zu bemerken, dass die so erhaltenen Größen c_{jr}^2 bereits normiert sind, so dass nicht alle Koeffizienten einer LCAO Φ_j berechnet werden müssen, um sie erst hinterher der Bedingung (2) zu unterwerfen.

Ganz analog lassen sich alle anderen Größen, wie Bindungsordnungen¹⁾ und Selbstpolarisierbarkeiten, berechnen, wobei man sich wie oben die enorme Leichtigkeit, mit der die notwendigen Polynome abgeleitet werden können, zunutze macht.

3. Einfluss von Alkyl-Substituenten auf das langwelligste Absorptions-Maximum aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Als letztes Beispiel wollen wir eine bereits von *H.C. Longuet-Higgins & R.G. Sowden*²⁾ abgeleitete Regel über den Einfluss von Alkyl-Substituenten auf das langwelligste Absorptions-Maximum aromatischer Kohlenwasserstoffe ableiten.

Es sei P_n das Polynom eines nicht substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffes (zum Beispiel Azulen, Formel B.) und M_m das Polynom einer isolierten Alkyl-Gruppe (zum Beispiel einer Methyl-Gruppe, Formel C.). Setzen wir beide Bauelemente B und C zur Verbindung D zusammen (in unserem Beispiel zum 5-Methyl-azulen), so ist das Polynom Q_{n+m} dieser Verbindung durch die Formel (17) gegeben.



Dabei berücksichtigen wir, dass das Resonanz-Integral der neuen Bindung zwischen den Kohlenstoff-AO's r und s den Wert $h\beta$ hat und dass in erster Näherung $q_r = -q_s = -q$ ist. Letztere Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass die Störungen der Coulomb-Integrale α_r und α_s durch die Abwanderung, respektive Zuwanderung gleich grosser Ladungsmengen bedingt sind und dass es sich bei den beiden AO's r und s um gleichartige AO's handelt.

Die Formel (17) vereinfacht sich nach einigen Umformungen zur Formel (27).

$$Q_{n+m} = P_n M_m + q \underbrace{\left(P_n M_{m-1}^{*s} - P_{n-1}^{*r} M_m \right)}_S - (q^2 + h^2) P_{n-1}^{*r} M_{m-1}^{*s}. \quad (27)$$

In der Formel (27) haben wir angegeben, welcher Teil als „störendes“ Polynom S anzusehen ist. Durch Einsetzen in die Formel (24) kann daraus die resultierende Störung der Eigenwerte w_j von B berechnet werden. Die Störungen des obersten besetzten MO's Φ_{ob} (Eigenwert w_{ob}) und des untersten unbesetzten MO's Φ_{uu} (Eigenwert w_{uu}) betragen Δ_{ob} und Δ_{uu} . Aus diesen beiden Änderungen Δ_{ob} und Δ_{uu} der Eigenwerte w_{ob} und w_{uu} lässt sich die Verschiebung σ des langwelligsten Absorptionsmaximums ($N \rightarrow V_1$ -Übergang) berechnen.

$$\sigma = \Delta_{uu} - \Delta_{ob}. \quad (28)$$

¹⁾ Für die Berechnung der Bindungsordnung p_{rs} einer Molekel mit dem Polynom P würde man so vorgehen, dass man das Polynom Q derjenigen, sonst identischen Molekel berechnen würde, in der man der interessierenden Bindung das Resonanz-Integral $h = 1 + \Delta h$ gegeben hat. Setzt man Δh gleich Null, so erhält man offensichtlich wieder P. Das Polynom Q setzt sich also aus P und einem von Δh abhängigen Störungspolynom S(Δh) zusammen. Setzt man letzteres in die Formel (24) ein, so erhält man, unter Berücksichtigung der Formel

$$\frac{\partial w_j}{\partial \beta_{rs}} = c_{jr} c_{js},$$

analog der oben ausführlich beschriebenen Berechnung von c_{jr}^2 die Grösse $c_{jr} c_{js}$.

²⁾ *H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden, Soc. 1952, 1404.*

Setzt man in (28) für Δ_{ob} und Δ_{uu} die Resultate der kombinierten Formeln (24) und (27) ein, so zeigt sich, dass die Verschiebung auf zwei Effekte zurückgeführt werden kann, die in der Formel (29) explizit angegeben sind.

$$\sigma = J_r + E_r \quad (29)$$

$$J_r = \frac{q((P_{n-1}^{*r}(w_{uu}) P_n'(w_{ob}) - P_{n-1}^{*r}(w_{ob}) P_n'(w_{uu}))}{P_n'(w_{uu}) P_n'(w_{ob})}$$

$$E_r = (q^2 + h^2) \left[\frac{P_{n-1}^{*r}(w_{uu}) M_{m-1}^{*s}(w_{uu})}{P_n'(w_{uu}) M_m(w_{uu})} - \frac{P_{n-1}^{*r}(w_{ob}) M_{m-1}^{*s}(w_{ob})}{P_n'(w_{ob}) M_m(w_{ob})} \right]$$

Die Formeln (29) gelten nur, wenn sowohl h als auch q gegen Null streben.

Aus den Formeln (29) lassen sich die folgenden Regelmäßigkeiten ableiten:

Da die Polynome P_n für alternierende Kohlenwasserstoffe (das heisst solche, die keine ungradzahligen Ringe enthalten) nur die geraden Potenzen von w enthalten, tritt zu jeder Wurzel w_j eine Wurzel $-w_j$ auf. Speziell gilt: $w_{ob} = -w_{uu}$. Ausserdem findet man, dass: $P(w) = P(-w)$ und $P'(w) = -P'(-w)$.

Daraus ergibt sich, dass für solche alternierende Kohlenwasserstoffe J_r identisch Null wird und die Verschiebung σ nur auf Kosten der Hyperkonjugation, dargestellt durch h^2 , geht, da q^2 meistens sehr viel kleiner als h^2 ist. (Im Fall von Methyl-Gruppen ist $q^2:h^2$ wie 1:50.)

Nur in nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen ist $J_r \neq 0$, und da in diesem Glied die Ladungsverschiebung (oder besser gesagt die durch sie hervorgerufene Störung des Coulomb-Integrals α_r) in der ersten Potenz auftritt, wird die Richtung der Verschiebung auch noch von dem Zeichen der Ladungsänderung am AO r abhängen. Nur für nicht alternierende Kohlenwasserstoffe ist deshalb in manchen Fällen eine hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums zu erwarten.

Die nach der Formel (29) für Methyl-azulene abgeleiteten Verschiebungen duplizieren die Resultate von H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden.

Anhang.

Die folgenden Tab. I bis IX enthalten die Koeffizienten a_i der Polynome

$$P(w) = \sum_{i=0}^n a_i w^i.$$

Tabelle I.

Polynome $K_n = \sum_{i=0}^n k_i w^i$ für Ketten von n Gliedern.

Zahl der Kettenglieder n	Potenzen i										
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
2									+ 1	0	- 1
3							+ 1	0	- 2	0	
4						+ 1	0	- 3	0	+ 1	
5					+ 1	0	- 4	0	+ 3	0	
6				+ 1	0	- 5	0	+ 6	0	- 1	
7			+ 1	0	- 6	0	+ 10	0	- 4	0	
8		+ 1	0	- 7	0	+ 15	0	- 10	0	+ 1	
9	+ 1	0	- 8	0	+ 21	0	- 20	0	+ 5	0	
10	+ 1	0	- 9	0	+ 28	0	- 35	0	+ 15	0	- 1

Tabelle II.

$$\text{Polynome } R_n = \sum_{i=0}^n r_i w^i \text{ für Ringe von } n \text{ Gliedern.}$$

Zahl der Ringglieder n	Potenzen i							
	7	6	5	4	3	2	1	0
③					+ 1	0	- 3	+ 2
④				+ 1	0	- 4	0	0
⑤			+ 1	0	- 5	0	+ 5	+ 2
⑥		+ 1	0	- 6	0	+ 9	0	- 4
⑦	+ 1	0	- 7	0	+ 14	0	- 7	+ 2

Tabelle III.

$$\text{Polynome } P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i \text{ für fünfgliedrige Ringe mit Seitenkette.}$$

Symbol des Systems	Potenzen i												
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
⑤—K ₁						+ 1	0	- 6	0	+ 8	+ 2	- 1	
⑤—K ₂					+ 1	0	- 7	0	+ 13	+ 2	- 6	- 2	
⑤—K ₃				+ 1	0	- 8	0	+ 19	+ 2	- 14	- 4	+ 1	
⑤—K ₄			+ 1	0	- 9	0	+ 26	+ 2	- 27	- 6	+ 7	+ 2	
⑤—K ₅		+ 1	0	- 10	0	+ 34	+ 2	- 46	- 8	+ 21	+ 6	- 1	
⑤—K ₆		+ 1	0	- 11	0	+ 43	+ 2	- 72	- 10	+ 48	+ 12	- 8	- 2
⑤—K ₇	+ 1	0	- 12	0	+ 53	+ 2	- 106	- 12	+ 94	+ 20	- 29	- 8	+ 1

Tabelle IV.

$$\text{Polynome } P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i \text{ für sechsgliedrige Ringe mit Seitenkette.}$$

Symbol des Systems	Potenzen i													
	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
⑥—K ₁						+ 1	0	- 7	0	+ 13	0	- 7	0	
⑥—K ₂					+ 1	0	- 8	0	+ 19	0	- 16	0	+ 4	
⑥—K ₃				+ 1	0	- 9	0	+ 26	0	- 29	0	+ 11	0	
⑥—K ₄			+ 1	0	- 10	0	+ 34	0	- 48	0	+ 27	0	- 4	
⑥—K ₅		+ 1	0	- 11	0	+ 43	0	- 74	0	+ 56	0	- 15	0	
⑥—K ₆		+ 1	0	- 12	0	+ 53	0	- 108	0	+ 104	0	- 42	0	
⑥—K ₇	+ 1	0	- 13	0	+ 64	0	- 151	0	+ 178	0	- 98	0	+ 19	0

Tabelle V.

Polynome $P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i$ für siebengliedrige Ringe mit Seitenkette.

Symbol des Systems	Potenzen i														
	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
⑦-K ₁						+ 1	0	- 8	0	+ 19	0	- 13	+ 2	+ 1	
⑦-K ₂					+ 1	0	- 9	0	+ 26	0	- 27	+ 2	+ 8	- 2	
⑦-K ₃				+ 1	0	- 10	0	+ 34	0	- 46	+ 2	+ 21	- 4	- 1	
⑦-K ₄			+ 1	0	- 11	0	+ 43	0	- 72	+ 2	+ 48	- 6	- 9	+ 2	
⑦-K ₅		+ 1	0	- 12	0	+ 53	0	- 106	+ 2	+ 94	- 8	- 30	+ 6	+ 1	
⑦-K ₆	+ 1	0	- 13	0	+ 64	0	- 149	+ 2	+ 166	- 10	- 78	+ 12	+ 10	- 2	
⑦-K ₇	+ 1	0	- 14	0	+ 76	0	- 202	+ 2	+ 272	- 12	- 172	+ 20	+ 40	- 8	- 1

Tabelle VI.

Polynome $P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i$ für fünfgliedrige Ringe mit zwei Seitenketten in ortho-Stellung.

Symbol des Systems	Potenzen i														
	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
⑥-K ₁ K ₁						+ 1	0	- 7	0	+ 12	+ 2	- 4	0		
⑥-K ₁ K ₂					+ 1	0	- 8	0	+ 18	+ 2	- 12	- 2	+ 1		
⑥-K ₁ K ₃				+ 1	0	- 9	0	+ 25	+ 2	- 24	- 4	+ 5	0		
⑥-K ₁ K ₄			+ 1	0	- 10	0	+ 33	+ 2	- 42	- 6	+ 17	+ 2	- 1		
⑥-K ₁ K ₅		+ 1	0	- 11	0	+ 42	+ 2	- 67	- 8	+ 41	+ 6	- 6	0		
⑥-K ₂ K ₂				+ 1	0	- 9	0	+ 25	+ 2	- 25	- 4	+ 7	+ 2		
⑥-K ₂ K ₃				+ 1	0	- 10	0	+ 33	+ 2	- 43	- 6	+ 19	+ 4	- 1	
⑥-K ₂ K ₄			+ 1	0	- 11	0	+ 42	+ 2	- 68	- 8	+ 44	+ 8	- 8	- 2	
⑥-K ₂ K ₅		+ 1	0	- 12	0	+ 52	+ 2	- 101	- 10	+ 87	+ 14	- 27	- 6	+ 1	
⑥-K ₃ K ₃			+ 1	0	- 11	0	+ 42	+ 2	- 68	- 8	+ 43	+ 8	- 6	0	
⑥-K ₃ K ₄		+ 1	0	- 12	0	+ 62	+ 2	- 101	- 10	+ 86	+ 14	- 25	- 4	+ 1	
⑥-K ₃ K ₅	+ 1	0	- 13	0	+ 73	+ 2	- 143	- 12	+ 154	+ 22	- 68	- 12	+ 7	0	
⑥-K ₄ K ₄	+ 1	0	- 13	0	+ 73	+ 2	- 143	- 12	+ 154	+ 22	- 69	- 12	+ 9	+ 2	

Am Kopf jeder Zeile befindet sich ein Symbol, das das Bauelement, auf welches sich das Polynom bezieht, wie folgt charakterisiert:

In der Tab. I bedeuten die Zahlen n die Anzahl der Kettenglieder in der Kette R_n . (Siehe Fig. 1.)

In der Tab. II bezieht sich n auf die Zahl der Ringglieder. Der Kreis um die Zahl n (n) soll explizite darauf hinweisen, dass es sich um Ringe handelt.

In den Tab. III, IV und V bedeutet das Symbol $\textcircled{n} - K_n$ ein Bauelement, das aus einem m-zähligen Ring mit einer n-gliedrigen Seitenkette besteht. So entspricht zum Beispiel $\textcircled{6} - K_2$ dem Skelett des Styrols.

Die Symbole der Tab. VI, VII und VIII sind genau analog zu verstehen, wobei zu beachten ist, dass die beiden Seitenketten immer in ortho-Stellung zueinander stehen.

Bei den Symbolen $\textcircled{6}\textcircled{m}$ der Tab. IX handelt es sich um ortho-kondensierte Ringsysteme. $\textcircled{6}\textcircled{6}$ würde zum Beispiel dem Naphtalin entsprechen.

Tabelle VII.

Polynome $P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i$ für sechsgliedrige Ringe mit zwei Seitenketten in ortho-Stellung.

Symbol des Systems	Potenzen i															
	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
$\textcircled{6} - K_1$						+ 1	0 -	8	0 +	18	0 -	13	0 +	1		
$\textcircled{6} - K_1$					+ 1	0 -	9	0 +	25	0 -	26	0 +	8	0		
$\textcircled{6} - K_2$					+ 1	0 -	10	0 +	33	0 -	44	0 +	21	0 -	1	
$\textcircled{6} - K_3$				+ 1	0 -	11	0 +	42	0 -	69	0 +	47	0 -	9	0	
$\textcircled{6} - K_4$			+ 1	0 -	12	0 +	52	0 -	102	0 +	91	0 -	30	0 +	1	
$\textcircled{6} - K_5$		+ 1	0 -	12	0 +	52	0 -	102	0 +	91	0 -	30	0 +	1		
$\textcircled{6} - K_2$				+ 1	0 -	10	0 +	33	0 -	45	0 +	24	0 -	4		
$\textcircled{6} - K_2$				+ 1	0 -	11	0 +	42	0 -	70	0 +	50	0 -	12	0	
$\textcircled{6} - K_3$			+ 1	0 -	12	0 +	52	0 -	103	0 +	95	0 -	36	0 +	4	
$\textcircled{6} - K_4$		+ 1	0 -	13	0 +	63	0 -	145	0 +	165	0 -	86	0 +	16	0	
$\textcircled{6} - K_2$	+ 1	0 -	13	0 +	63	0 -	145	0 +	165	0 -	86	0 +	16	0		
$\textcircled{6} - K_5$		+ 1	0 -	14	0 +	75	0 -	197	0 +	267	0 -	177	0 +	46	0 -	1
$\textcircled{6} - K_3$		+ 1	0 -	14	0 +	75	0 -	197	0 +	267	0 -	178	0 +	49	0 -	4
$\textcircled{6} - K_4$	+ 1	0 -	14	0 +	75	0 -	197	0 +	267	0 -	178	0 +	49	0 -	4	

Tabelle VIII. Polynome $P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i$ für siebengliedrige Ringe mit zwei Seitenketten in ortho-Stellung.

Symbol des Systems	Potenzen i															
	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$\text{TK}_1\backslash\text{K}_1$							+ 1	0	- 9	0	+ 25	0	- 23	+ 2	+ 5	0
$\text{TK}_1\backslash\text{K}_2$					+ 1	0	- 10	0	+ 33	0	- 42	+ 2	+ 18	- 2	- 1	
$\text{TK}_1\backslash\text{K}_3$				+ 1	0	- 11	0	+ 42	0	- 67	+ 2	+ 41	- 4	- 6	0	
$\text{TK}_1\backslash\text{K}_4$			+ 1	0	- 12	0	+ 52	0	- 100	+ 2	+ 83	- 6	- 24	+ 2	+ 1	
$\text{TK}_1\backslash\text{K}_5$		+ 1	0	- 13	0	+ 63	0	- 142	+ 2	+ 150	- 8	- 65	+ 6	+ 7	0	
$\text{TK}_2\backslash\text{K}_2$				+ 1	0	- 11	0	+ 42	0	- 68	+ 2	+ 45	- 4	- 9	+ 2	
$\text{TK}_2\backslash\text{K}_3$				+ 1	0	- 12	0	+ 52	0	- 101	+ 2	+ 87	- 6	- 27	+ 4	+ 1
$\text{TK}_2\backslash\text{K}_4$			+ 1	0	- 13	0	+ 63	0	- 143	+ 2	+ 155	- 8	- 72	+ 8	+ 10	- 2
$\text{TK}_2\backslash\text{K}_5$		+ 1	0	- 14	0	+ 75	0	- 195	+ 2	+ 256	- 10	- 159	+ 14	+ 37	- 6	- 1
$\text{TK}_3\backslash\text{K}_3$			+ 1	0	- 13	0	+ 63	0	- 143	+ 2	+ 154	- 8	- 68	+ 8	+ 7	0
$\text{TK}_3\backslash\text{K}_4$	+ 1	0	- 14	0	+ 75	0	- 195	+ 2	+ 255	- 10	- 155	+ 14	+ 34	- 4	- 1	
$\text{TK}_3\backslash\text{K}_5$	+ 1	0	- 15	0	+ 88	0	- 258	+ 2	+ 398	- 12	- 309	+ 22	+ 102	- 12	- 8	0
$\text{TK}_4\backslash\text{K}_4$	+ 1	0	- 15	0	+ 88	0	- 258	+ 2	+ 398	- 12	- 310	+ 22	+ 106	- 12	- 11	+ 2

Tabelle IX.

$$\text{Polynome } P_n = \sum_{i=0}^n a_i w^i \text{ für ortho-kondensierte Ringe.}$$

Symbol des Systems	Potenzen i												
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
(5)(5)				+ 1	0	- 9	0	+ 24	+ 4	- 20	- 8	0	
(5)(6)			+ 1	0	- 10	0	+ 32	+ 2	- 39	- 6	+ 15	+ 4	
(5)(7)		+ 1	0	- 11	0	+ 41	+ 2	- 61	- 6	+ 31	+ 2	- 4	
(6)(6)		+ 1	0	- 11	0	+ 41	0	- 65	0	+ 43	0	- 9	
(6)(7)	+ 1	0	- 12	0	+ 51	0	- 95	+ 2	+ 76	- 6	- 20	+ 4	
(7)(7)	+ 1	0	- 13	0	+ 62	0	- 134	+ 4	+ 129	- 16	- 45	+ 12	0

Den Herren Professoren Dr. V. Prelog und Dr. Hs. H. Günthard, sowie Herrn Dr. J. D. Dunitz möchte ich für die Durchsicht des Manuskriptes und für ihre Kritik meinen herzlichsten Dank aussprechen. Des weiteren danke ich der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches, im Rahmen der üblichen LCAO-Näherung der MO-Theorie anzuwendendes Kompositions-Prinzip beschrieben. Dieses erlaubt, ausgehend von einem Satz vorgegebener Polynome, die Säkulargleichung für ein gegebenes π -Elektronensystem unter Umgehung der Säkular-Determinante schnell und übersichtlich abzuleiten, sowie wichtige Kenngrössen (wie z.B. die Elektronendichte q_r oder die Bindungsordnung p_{rs}) einfach zu berechnen. Die zum Teil bereits in der Literatur beschriebenen Formeln sind in der vorliegenden Arbeit systematisch zusammengestellt und an Beispielen illustriert worden. Es wurden Tabellen der gebräuchlichsten Polynome aufgestellt, wodurch das Arbeiten mit der LCAO-Methode in ihrer vorliegenden Abwandlung wesentlich erleichtert wird.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.