

2. En milieu aqueux chaud, les produits de réaction de la nitroguanylurée avec une amine aliphatique primaire sont la NN'-dialcoylurée et le carbonate de guanidine.

3. En faisant réagir la même nitroguanylurée, en absence d'eau, avec des amines aliphatiques, cyclanique et aromatique, nous avons isolé les N-alcoyl(aryl)-N'-guanylurées. A côté d'elles se forment aussi les urées disubstituées sym., de la guanidine et en outre, dans quelques cas, de la guanylurée et des dérivés de l'acide cyanurique.

4. La nitration de la p-chlorophényl-dicyandiamide conduit à une nitroguanylurée substituée, qui par ébullition dans l'alcool se transforme rapidement en la N-aryl-N'-carbéthoxyguanidine correspondante.

5. La nitration des N-alcoyl-N'-guanylurées n'est pas réalisable. Le dinitrate de la N-butyl-guanylurée a été isolé.

Institut de chimie de l'Université, Neuchâtel.

213. Zur Berechnung der Elektronenverteilung des Fulvens und ähnlicher Systeme nach der Valenzmethode

von O. Klement.

(13. VI. 52.)

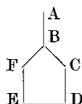
Bekanntlich wurden im Rahmen der Valenzmethode unter der Bezeichnung „Mesomerie Methode“ zahlreiche Berechnungen durchgeführt, um die Elektronenverteilung organischer Molekeln auf Grund chemischer Valenzformeln zu approximieren. Eine der Hauptschwierigkeiten dieser Versuche liegt darin, dass die erhaltenen Resultate für dieselbe Molekel nicht einheitlich sind, sondern je nach der verwendeten, unabhängigen Basis von Valenzdispositionen verschieden ausfallen. Diese Schwierigkeit versuchte man dadurch zu eliminieren, dass man ausschliesslich sogenannte kanonische Reihen — das sind besonders einfach gebaute unabhängige Basen — verwendete.

Beim Fulven, das einen in der Valenzmethode schon öfters behandelten Fall darstellt, begegnet man trotz dieser Einschränkung noch einer weiteren Komplikation. Die Rechnung auf Grund einer kanonischen Reihe führt nämlich hier zu einem Resultat, deren Symmetrie mit der wirklichen gar nicht übereinstimmt. Damit ist man gezwungen, entweder das Fulven-Resultat nachträglich zu symmetrisieren, oder dann, wie es öfters gemacht wurde¹⁾, die Berechnung

¹⁾ R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, C. Sandorjy & C. Vroelant, J. Chim. phys. **46**, 187 (1949); C. Vroelant & R. Daudel, Bl. [5] **16**, 217 (1949); C. A. Coulson, D. P. Craig & A. Maccoll, Proc. Phys. Soc. **61**, 22 (1948).

auf Grund einer nicht kanonischen Reihe auszuführen, deren Valenzverteilungen zum vornherein die Symmetrie des Fulvens aufweisen. Beide Möglichkeiten sind recht unbefriedigend. Im ersten Fall würde man nämlich die Willkür, die bereits durch die Beschränkung der Rechnungen auf kanonische Reihen entstanden ist, nur noch erweitern, im zweiten Fall wäre die Einschränkung auf kanonische Reihen zwar aufgegeben — was das Richtige ist — aber damit würden automatisch überhaupt alle möglichen unabhängigen Basen zugelassen, d. h. auch die kanonische, die ein unsymmetrisches Resultat ergibt.

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, dass die Ermittlung der Elektronenverteilung organischer Molekeln in der Valenzmethode einheitliche Resultate ergibt, falls man sie im Rahmen der *Heitler-Rumer*-Verfahren vornimmt. Da diese Methode Ähnlichkeiten mit der obigen aufweist, möchten wir hier zeigen, dass bei unserem Verfahren, im Gegensatz zum obigen, auch für Fulven und ähnlich gebaute Systeme die Symmetrie der erhaltenen Elektronenverteilung mit der wirklichen übereinstimmt, und zwar ohne irgendwelche Zusatzbedingungen und abgesehen davon, ob wir die Rechnungen mit einer kanonischen oder nicht kanonischen Reihe ausführen.

Tabelle 1²⁾.

1. $\varphi_1 = [\text{AB}] [\text{CD}] [\text{EF}]$	6. $\varphi_6 = [\text{AB}] [\text{CE}] [\text{FD}]$	11. $\varphi_{11} = [\text{AF}] [\text{DB}] [\text{CE}]$
2. $\varphi_2 = [\text{AF}] [\text{BC}] [\text{DE}]$	7. $\varphi_7 = [\text{AE}] [\text{BC}] [\text{FD}]$	12. $\varphi_{12} = [\text{AD}] [\text{BF}] [\text{CE}]$
3. $\varphi_3 = [\text{AD}] [\text{BC}] [\text{EF}]$	8. $\varphi_8 = [\text{AE}] [\text{FB}] [\text{CD}]$	13. $\varphi_{13} = [\text{AC}] [\text{EB}] [\text{FD}]$
4. $\varphi_4 = [\text{AB}] [\text{CF}] [\text{DE}]$	9. $\varphi_9 = [\text{AC}] [\text{FB}] [\text{DE}]$	14. $\varphi_{14} = [\text{AE}] [\text{BD}] [\text{CF}]$
5. $\varphi_5 = [\text{AF}] [\text{BE}] [\text{CD}]$	10. $\varphi_{10} = [\text{AC}] [\text{DB}] [\text{EF}]$	15. $\varphi_{15} = [\text{AD}] [\text{EB}] [\text{CF}]$

Die Berechnung der Elektronenverteilung des Fulvens erfolgt nach demselben Schema wie für Naphtalin³⁾. Es soll, wie es sonst üblich ist, durch ein System von sechs einvalentigen Atomen approximiert werden. Diesem entsprechen dann die 15 Valenzdispositionen der Tab. 1. Hieraus isolieren wir eine unabhängige Basis, z. B. diejenige bestehend aus den Verteilungen 1, 2, 3, 4, 5, die gleichzeitig eine kanonische Reihe darstellen. Diese würde sowohl nach der Definition von *Daudel & Pullman*⁴⁾, als auch nach der von *Pauling, Brockway & Beach*⁵⁾, die wir künftighin mit (DP) bzw. (PBB) abkürzen wollen,

¹⁾ O. Klement, *Helv.* **34**, 1368 (1951).

²⁾ Jede Klammer [AB] repräsentiert einen Valenzstrich zwischen den Atomen A und B.

³⁾ O. Klement, *Helv.* **34**, 2230 (1951).

⁴⁾ R. Daudel & A. Pullman, *J. phys.* **7**, 59, 74, 105 (1946).

⁵⁾ L. Pauling, L. O. Brockway & J. Y. Beach, *Am. Soc.* **57**, 2705 (1935).

zu einem unsymmetrischen Resultat führen, weil die Bindung B—F (siehe Tab. 1) den Wert Null hat, während B—C einen von Null verschiedenen Wert erhalten würde. Zwischen den Atomen B und F kommen nämlich überhaupt keine Valenzstriche vor, während zwischen B und C sogar zwei auftreten.

Für die Eigenfunktion nullter Näherung erhielten wir

$$\psi = \psi_1 + 0 \psi_2 - 0,25 (\psi_3 + \psi_4 - \psi_5), \quad (1)$$

wobei die ψ_i den Valenzverteilungen 1 bis 5 (Tab. 1) entsprechende Molekeleigenfunktionen sind. Die Koeffizienten wurden aus der zugehörigen Säkular determinante bestimmt.

Bei der Bildung von ψ^2 hat man Produkte vom Typ

$$\begin{aligned} \psi_1 \psi_k = K (\varphi_1 \varphi_k) - [\delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) + \delta_{bc} (\varphi_1 t_{bc} \varphi_k) + \delta_{cd} (\varphi_1 t_{cd} \varphi_k) \\ + \delta_{de} (\varphi_1 t_{de} \varphi_k) + \delta_{ef} (\varphi_1 t_{ef} \varphi_k) + \delta_{fb} (\varphi_1 t_{fb} \varphi_k)] \end{aligned} \quad (2)$$

zu berechnen. Wie man sieht, werden hier nur Nachbaratome in Betracht gezogen. Die φ sind Invarianten, die den fünf Valenzverteilungen entsprechen, während t_{ab}, t_{bc}, \dots Austauschoperatoren bezeichnen. Die Koeffizienten $(\varphi_1 \varphi_k), (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k), \dots$, die schon bei der Energieberechnung vorkommen, sind nach dem Schema des Naphtalins berechnet worden. Die Werte von K, δ_{ab}, \dots werden durch

$$\begin{aligned} K &= u_a^2(1) u_b^2(2) \dots u_f^2(6) \\ \delta_{ab} &= u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) u_c^2(3) \dots u_f^2(6) \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

gegeben, wobei u_a, u_b, \dots einvalentige Atomeigenfunktionen darstellen.

Auf diese Weise erhielten wir

$$\psi^2 = 1,4063 K + 1,2188 (\delta_{ab} + \delta_{cd} + \delta_{ef}) - 0,2813 (\delta_{bc} + \delta_{de} + \delta_{fb}). \quad (3)$$

Hieraus entsteht durch Integration beim Festhalten der einzelnen Elektronen die Elektronenverteilung $\varrho(r)$:

$$\begin{aligned} \varrho(r) = 1,4063 (u_a^2 + u_b^2 + u_c^2 + u_d^2 + u_e^2 + u_f^2) \\ + 1,2188 (2 u_a u_b \sqrt{\Delta_{ab}} + u_c^2 \Delta_{ab} + u_d^2 \Delta_{ab} + u_e^2 \Delta_{ab} + u_f^2 \Delta_{ab} + \\ u_a^2 \Delta_{cd} + u_b^2 \Delta_{cd} + 2 u_c u_d \sqrt{\Delta_{cd}} + u_e^2 \Delta_{cd} + u_f^2 \Delta_{cd} + \\ u_a^2 \Delta_{ef} + u_b^2 \Delta_{ef} + u_c^2 \Delta_{ef} + u_d^2 \Delta_{ef} + 2 u_e u_f \sqrt{\Delta_{ef}}) \quad (4) \\ - 0,2813 (u_a^2 \Delta_{bc} + 2 u_b u_c \sqrt{\Delta_{bc}} + u_d^2 \Delta_{bc} + u_e^2 \Delta_{bc} + u_f^2 \Delta_{bc} + \\ u_a^2 \Delta_{de} + u_b^2 \Delta_{de} + u_c^2 \Delta_{de} + 2 u_d u_e \sqrt{\Delta_{de}} + u_f^2 \Delta_{de} + \\ u_a^2 \Delta_{fb} + 2 u_f u_b \sqrt{\Delta_{fb}} + u_c^2 \Delta_{fb} + u_d^2 \Delta_{fb} + u_e^2 \Delta_{fb}). \end{aligned}$$

Hier werden die Atomeigenfunktionen als normiert vorausgesetzt. Die Werte von $\Delta_{ab}, \Delta_{bc}, \dots$ sind durch Ausdrücke der Form

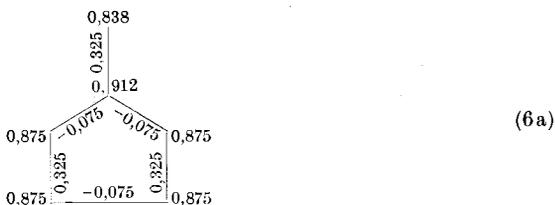
$$\Delta_{ab} = \int u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5)$$

gegeben. Da wir für alle Nachbaratome die gleiche Entfernung annehmen, werden auch alle $\Delta_{ab}, \Delta_{bc}, \dots$ den gleichen zwischen 0 und 1 liegenden Wert erhalten.

Eine weitere Integration der Beziehung (4) ergibt schliesslich die gesuchten Atom- und Bindungsindizes (6), wobei das Resultat noch mit dem Normierungsfaktor $1/N$ und der Anzahl Elektronen multipliziert ist.

$$\begin{aligned}
 e(A) &= \frac{1+1,133 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(B) &= \frac{1+1,533 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(C) &= \frac{1+1,333 \Delta}{1+2 \Delta}, \\
 e(D) &= \frac{1+1,333 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(E) &= \frac{1+1,333 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(F) &= \frac{1+1,333 \Delta}{1+2 \Delta}, \\
 e(AB) &= \frac{1,734 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(BC) &= -\frac{0,4 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(CD) &= \frac{1,734 \Delta}{1+2 \Delta}, \\
 e(DE) &= -\frac{0,4 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(EF) &= \frac{1,734 \Delta}{1+2 \Delta}, & e(FB) &= -\frac{0,4 \Delta}{1+2 \Delta}.
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Mit $\Delta = 0,3$ z. B. entstehen hieraus die Werte (6a):



Wie man sieht, besitzt die Elektronenverteilung (6) bzw. (6a) genau die erwartete Symmetrie des Fulvens, und dasselbe Ergebnis erhielten wir auch auf Grund von zweien weiteren unabhängigen Basen. Die eine umfasst die Valenzverteilungen 1,3,7,8,12, die andere 4,6,12,13,15 (Tab. 1). Die erste würde auch nach (DP) und (PBB) ein Resultat liefern, deren Symmetrie mit der wirklichen übereinstimmt. Gerade deshalb wurde sie verschiedentlich zur Fulvenberechnung herangezogen. Bei der zweiten sind die Valenzstriche völlig unsymmetrisch verteilt, und dementsprechend kann diese, so wie die meisten anderen, nach (DP) und (PBB) ohne nachträgliche Symmetrisierung nicht in Frage kommen. Beide unabhängigen Basen sind übrigens nicht kanonisch.

Ausgehend von obigen Valenzverteilungen erhielten wir für die Eigenfunktion nullter Näherung die Werte (7) bzw. (8).

$$\psi = \psi_1 - 0,6667 (\psi_3 + \psi_8) - 0,3333 (\psi_7 + \psi_{12}), \tag{7}$$

$$\psi = \psi_4 + 0,8 \psi_6 + 0,2 (\psi_{13} - \psi_{12}) + 0 \psi_{15}. \tag{8}$$

Natürlich müssen die Funktionen (7), (8) und (1) die gleiche Eigenfunktion nullter Näherung repräsentieren. Sie sind aber auch tatsächlich identisch, wovon man sich leicht an Hand der Relationen der Tab. 2 überzeugen kann. Dort sind die nötigen Identitäten zusammengestellt, die zwischen den Invarianten des Fulvens bestehen. Von ihrer Richtigkeit überzeugt man sich leicht, indem man $[AB] = (A_1B_2 - A_2B_1)$, $[BC] = (B_1C_2 - B_2C_1)$, ... einsetzt und ausmultipliziert,

wobei z. B. A_1 und A_2 die Spinzustände $+ \frac{1}{2}$ bzw. $- \frac{1}{2}$ des zum Atom A gehörenden Elektrons repräsentieren.

Der Übergang von (7) zu (1) z. B. erfolgt nun, indem man die Fulveninvarianten $\varphi_7, \varphi_8, \varphi_{12}$ der Tab. 1, die in (7) den Eigenfunktionen $\psi_7, \psi_8, \psi_{12}$ entsprechen, auf Grund der Relationen der Tab. 2 durch $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ ersetzt, also φ_8 z. B. durch φ_1 und φ_5 usw.

Die Berechnung der Elektronenverteilung auf Grund der Eigenfunktionen (7) und (8) wurde nach dem vorhergehenden Schema ausgeführt. In beiden Fällen bekamen wir genau die in (6) bzw. (6a) angegebenen Werte.

Wir erhielten somit für die Elektronenverteilung des aus sechs einvalentigen Atomen bestehenden Fulvenmodells das gleiche Resultat, abgesehen davon, ob die Rechnungen mit kanonischen (1) oder mit nicht kanonischen Reihen (7), (8) ausgeführt worden sind, und unabhängig davon, ob die Gesamtheit der Valenzstriche der unabhängigen Basis zum vornherein die Symmetrie des Fulvens aufweist (7) oder nicht (1), (8). Das gleiche gilt nach dem hier verwendeten Verfahren für alle anderen unabhängigen Basen. Aus jeder würde die Verteilung (6) entstehen.

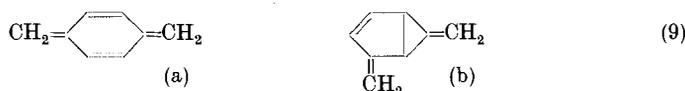
Tabelle 2.

$[AB][CD][EF] + [AC][DB][EF] + [AD][BC][EF] = 0$
$[AB][CD][EF] + [AB][CE][FD] + [AB][CF][DE] = 0$
$[AB][CD][EF] + [AE][CD][FB] + [AF][CD][BE] = 0$
$[AF][BC][DE] + [FB][AC][DE] + [CF][AB][DE] = 0$
$[AF][BC][DE] + [FD][BC][AE] + [EF][AD][BC] = 0$
$[AF][BC][DE] + [AF][DB][CE] + [AF][BE][CD] = 0$
$[AD][BF][CE] + [AB][FD][CE] + [AF][DB][CE] = 0$
$[AD][FB][EC] + [AE][CD][FB] + [AC][DE][FB] = 0$
$[AC][EB][FD] + [AE][BC][FD] + [AB][FD][CE] = 0$
$[BE][DF][AC] + [DE][FB][AC] + [DB][EF][AC] = 0$
$[BD][CF][AE] + [CD][FB][AE] + [BC][FD][AE] = 0$
$[AE][FC][DB] + [AF][CE][DB] + [AC][EF][DB] = 0$
$[BE][FC][AD] + [BF][CE][AD] + [BC][EF][AD] = 0$
$[AD][FC][BE] + [AC][DF][BE] + [AF][CD][BE] = 0$
$[AD][EB][CF] + [AE][BD][CF] + [AB][CF][DE] = 0$

Als zweites charakteristisches Beispiel soll noch ein acht-Elektronensystem betrachtet werden. Komplikationen wie beim Fulven begegnet man nach den (DP)- und (PBB)-Definitionen auch beim System vom Typ (9a)¹). Wir haben die Rechnungen zwar nicht mit (9a), sondern mit (9b) durchgeführt, weil die Lage in bezug auf die Symmetrie ähnlich ist, während die Säkulardeterminante, die aus

¹) R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, C. Sandorfy & C. Vroelant, J. Chim. phys. **46**, 249 (1949).

den kanonischen Reihen der Verbindung (9b) hervorgeht, vom niedrigeren Grad ist als diejenige aus (9a).



Die Berechnung der Elektronenverteilung von (9b) wurde mit Hilfe zweier kanonischen Reihen (Tab. 3) und (Tab. 4) durchgeführt. Im Gegensatz zum Fulven würde man hier aus jeder dieser Reihen sogar nach (DP) und (PBB) Resultate erhalten, die eine der Realität entsprechende Symmetrie aufweisen. Wie man sich an Hand der Valenzausdrücke überzeugen kann, kompliziert sich aber die Lage bei ihnen dadurch, dass die entsprechenden Bindungswerte nach (Tab. 3) bzw. (Tab. 4) verschieden ausfallen würden. Im ersten Fall wären z. B. die Bindungen H—B und D—F, im zweiten dagegen H—B und B—D gleich Null, weil zwischen diesen Atomen überhaupt keine Valenzstriche vorkommen. Somit ist nach (DP) und (PBB) die Wahl einer kanonischen Reihe von (9b), die zu einem einheitlich symmetrischen Diagramm führen würde, wiederum nicht möglich ohne eine weitere Zusatzbedingung. Übrigens könnte man für (9b) noch weitere kanonische Reihen konstruieren, die von obigen verschiedene Werte ergeben würden.

Tabelle 3.

	1. [AB][CD][EF][GH]	6. [AH][BC][DG][EF]	11. [AD][BC][EH][FG]
	2. [AH][BC][DE][GF]	7. [AB][CD][EH][GF]	12. [AF][EB][CD][GH]
	3. [AD][BC][EF][HG]	8. [AF][BC][DE][GH]	13. [AH][BG][CF][DE]
	4. [AH][BE][CD][FG]	9. [AH][GB][CD][EF]	14. [AB][CH][GD][EF]
	5. [AB][CF][ED][GH]	10. [AB][CH][DE][FG]	

Tabelle 4.

	15. [AB][CD][EF][GH]	20. [AH][BC][DG][EF]	25. [AD][BC][EH][FG]
	16. [AH][BC][DE][GF]	21. [AB][CD][EH][GF]	26. [AF][EB][CD][GH]
	17. [AD][BC][EF][HG]	22. [AF][BC][DE][GH]	27. [AH][BG][CF][DE]
	18. [AH][BE][CD][FG]	23. [AH][GB][CD][EF]	28. [AB][CH][GD][EF]
	19. [AB][CF][ED][GH]	24. [AB][CH][DE][FG]	

Mit den Valenzverteilungen (Tab. 3), (Tab. 4) erhielten wir nach unseren Verfahren für die Eigenfunktion nullter Näherung die Werte (10a) bzw. (10b):

$$\begin{aligned}
 \psi = & \psi_1 + \psi_2 + 0,9911 (\psi_5 + \psi_{10}) + 0,9618 (\psi_7 + \psi_8) - 0,0117 (\psi_3 + \psi_4) \\
 & + 0,1749 (\psi_{11} + \psi_{12}) - 0,2650 (\psi_6 + \psi_9) - 0,3573 (\psi_{13} + \psi_{14}),
 \end{aligned}
 \quad (10a)$$

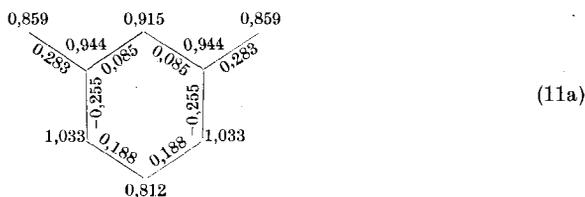
$$\begin{aligned}
 \psi = & \psi_{18} + \psi_{23} - 0,3602 (\psi_{15} + \psi_{16}) - 0,4511 (\psi_{20} + \psi_{21}) - 0,0047 (\psi_{17} + \psi_{24}) \\
 & - 0,1063 (\psi_{19} + \psi_{22}) + 0,2495 (\psi_{26} + \psi_{27}) + 0,0702 (\psi_{25} + \psi_{28}).
 \end{aligned}
 \quad (10b)$$

Ebenso wie beim Fulven kann man auch hier zeigen, dass es sich in beiden Fällen um die gleiche Funktion handelt.

Hieraus entsteht die Elektronenverteilung (11):

$$\begin{aligned}
 q(A) &= \frac{1+0,760 \Delta}{1+1,434 \Delta}, & q(B) &= \frac{1+1,166 \Delta}{1+1,434 \Delta}, & q(C) &= \frac{1+1,029 \Delta}{1+1,434 \Delta}, \\
 q(F) &= \frac{1+1,592 \Delta}{1+1,434 \Delta}, & q(G) &= \frac{1+0,535 \Delta}{1+1,434 \Delta}, \\
 q(AB) &= \frac{1,347 \Delta}{1+1,434 \Delta}, & q(BC) &= \frac{0,405 \Delta}{1+1,434 \Delta}, \\
 q(DF) &= -\frac{1,216 \Delta}{1+1,434 \Delta}, & q(FG) &= \frac{0,898 \Delta}{1+1,434 \Delta}.
 \end{aligned} \tag{11}$$

Die $q(A)$, $q(B)$, ... beziehen sich auf die Bezeichnung der Atome nach der Tab. 3. Mit $\Delta = 0,3$ erhält man (11a):



Natürlich würden auch hier wie beim Fulven nicht bloss die kanonischen Reihen (Tab. 3), (Tab. 4), sondern überhaupt alle unabhängigen Basen zum gleichen Resultat (11) führen.

Wir haben somit an Hand zweier Beispiele, deren Berechnung in der Valenzmethode bisher mit besonderen Schwierigkeiten verbunden war, gezeigt, dass die Ermittlung der Elektronenverteilung im Rahmen der *Heitler-Rumer-Methode* zu Resultaten führt, deren Symmetrie mit der wirklichen übereinstimmt.

Da die von (DP) und (PBB) angegebenen Verfahren mit dem hier verwendeten gewisse Ähnlichkeiten aufweisen, erhebt sich nun die Frage nach der Ursache der Diskrepanz zwischen diesen verschiedenen Varianten der Valenzmethode, die wir nun beantworten möchten.

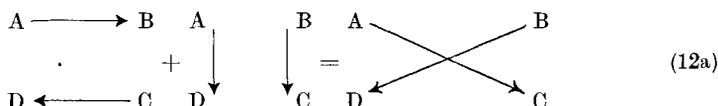
Charakteristisch für die Valenzmethode, sowohl in bezug auf die Energieberechnung als auch bei der Elektronendichtebestimmung, ist die Verwendung von Valenzformeln, d. h. von reinen Valenzzuständen. Nach allen drei hier betrachteten Verfahren sollte man ursprünglich zur Aufstellung der Eigenfunktion nullter Näherung alle möglichen Valenzdispositionen in Betracht ziehen, also im Fall des Fulvens z. B. die 15, die in der Tab. 1 angegeben sind. Auf diese Weise würde man für die Elektronenverteilung unfehlbar der Realität entsprechende Symmetrieverhältnisse erhalten, dies auch dann, wenn man, wie das bei der Bestimmung der Mesomerie-Molekulardiagramme von (DP)

und bei der (PBB)-Definition geschieht, die mit einem Gewichts-faktor versehenen Valenzdispositionen der Tab. 1 einfach superponiert, indem man die Valenzstriche nach einer gegebenen Regel abzählt.

Nach *Heitler-Rumer* sind aber die Invarianten der Tab. 1 gemäss (12) linear abhängig. Hieraus erfolgt eine Reduktion der Zahl der nötigen Valenzverteilungen des Fulvens von 15 auf 5. Diese gleiche Vereinfachung

$$\begin{aligned}
 [AB][CD][EF] + [AD][BC][EF] &= [AC][BD][EF], \\
 [AB][CD] + [AD][BC] &= [AC][BD]
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

wurde auch in den beiden anderen Verfahren vorgenommen, allerdings nicht auf Grund von (12), sondern von (12a).



Vom Standpunkt der Superposition der Valenzstriche sind aber die Valenzbilder (12a) gar nicht linear abhängig, weil eine Abzählung der Valenzstriche zwischen den Atomen auf der linken und rechten Seite zu verschiedenen Ergebnissen führen. Die Auswahl einer unabhängigen Basis kommt also bei diesen Rechnungsarten gar nicht in Frage, weil eben alle 15 unabhängig sind. Bei dem von uns verwendeten Verfahren dagegen, wo Invarianten zur Anwendung kommen, besteht die Fundamentalrelation der Invariantentheorie (12) (siehe auch Tab. 2). Deshalb ist die Auswahl von unabhängigen Basen erlaubt, und deswegen führen auch alle unabhängigen Basen zur gleichen Elektronenverteilung. Dass die Berechnung gemäss (DP) und (PBB) nur mit einem Teil der nötigen Valenzformeln ausgeführt worden sind, ist also der Grund dafür, dass unsymmetrische Resultate entstehen.

Ich danke der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“, die mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass man im Rahmen der Valenzmethode im Gegensatz zur bisherigen Auffassung auch für Fulven und Dimethylenbenzol eine Elektronenverteilung bestimmen kann, deren Symmetrie mit der wirklichen übereinstimmt.

Universitäten Fribourg und Zürich.