

## 1. Contribution à l'étude de la mésomérie VI

### Nombre de dispositions de valence de chaque catégorie d'excitation

par O. Klement et O. Mäder

(8 X 62)

Nous avons montré dernièrement<sup>1)</sup> que l'énergie de liaison de la molécule complète avec tous les électrons de valence peut être calculée aussi avec une partie de la série indépendante. L'approximation est basée sur le groupement des figures de la série indépendante en dispositions inexcitées, monoexcitées, etc. (ou dispositions avec 0, 1, 2, . . . liaisons ineffectives c'est-à-dire traits de valence entre atomes non voisins) et sur la classification découlant de la présence ou de l'absence de triangles dans les structures de valence. Pour ces approximations il est nécessaire de connaître le nombre des figures de chaque catégorie d'excitation. Dans le cas des systèmes avec un nombre restreint d'atomes, respectivement d'électrons de valence, les dispositions des différentes catégories s'obtiennent sans difficulté par la construction directe. Celle-ci devient cependant compliquée pour les molécules plus grandes, en sorte qu'un procédé plus simple est nécessaire pour fixer le nombre des figures de chaque catégorie.

Pour des systèmes d'atomes à un électron de valence, une méthode algébrique a été déjà mise au point par WHELAND<sup>2)</sup>, qui donne une formule de récurrence valable pour des chaînes linéaires d'atomes et une autre pour des chaînes cycliques. Selon ce procédé, on attribue à chaque système d'atomes à un électron de valence un polynôme de la forme

$$k_0 + k_1 z + k_2 z^2 + \dots + k_n z^n, \quad (1)$$

où  $z$  est une variable formelle,  $z^i$  représente des dispositions de la  $i^{\text{me}}$  catégorie d'excitation, tandis que  $k_i$  indique leur nombre. Si les coefficients  $k_i$  sont connus, on connaît le nombre de dispositions de chaque catégorie.

Il est évident que le problème est sensiblement plus compliqué dans le cas général, où il faut traiter séparément les différents types de molécules suivants: système d'atomes à deux électrons de valence chacun, ainsi qu'à trois électrons ou à quatre électrons chacun; les systèmes combinés comprennent des atomes à un et à deux électrons, ou des atomes à un, deux et trois électrons, etc. Malgré cette complication, le calcul par voie algébrique du nombre des dispositions est incomparablement plus simple que la construction directe. Dans la présente note, nous indiquons les formules de récurrence permettant de fixer le nombre total des dispositions de valence de chaque catégorie d'excitation des systèmes d'atomes à deux électrons chacun.

<sup>1)</sup> O. KLEMENT, O. MÄDER & S. HUWYLER, *Helv.* 43, 2172 (1960); O. KLEMENT, B. FELDER & O. MÄDER, *Helv.* 44, 883 (1961).

<sup>2)</sup> G. W. WHELAND, *J. chem. Physics* 3, 356 (1935).

*Chaîne linéaire de  $n$  atomes.* Le procédé de calcul que nous présentons consiste à construire un polynôme analogue à (1). Pour trouver l'expression (1) correspondant à une chaîne linéaire, considérons les atomes A, B, ..., N, numérotés de 1 à  $n$ . En vue de simplifier les raisonnements, nous distinguerons les deux cas suivants:

1. Tous les atomes de la chaîne sont à deux électrons de valence; le polynôme (1) correspondant est désigné par  $P_n$ .

2. Les atomes A et N, des deux extrémités de la chaîne, sont à un électron et les autres à deux électrons; le polynôme de cette chaîne réduite sera désigné par  $Q_n$ .

Considérons d'abord le cas de la chaîne linéaire réduite. Les figures de la série indépendante de ce système peuvent être réparties sur  $n-2$  classes. Dans la première classe nous avons toutes les structures caractérisées par le trait de valence [AB], la deuxième comprend les structures avec [AD], la troisième avec [AE], ..., la dernière comprend toutes les dispositions avec le trait de valence [AN]; des figures avec un trait de liaison [AC] n'existent pas dans la série indépendante considérée. Ainsi toutes les dispositions de la série indépendante sont réparties sur les  $n-2$  différentes classes.

Le nombre des figures de la 1<sup>re</sup> classe et leur répartition sur les différentes catégories d'excitation sont donnés par les dispositions non croisées de la chaîne réduite des atomes B, C, ..., N, c'est-à-dire de  $n-1$  atomes. Par conséquent, les structures de cette classe apportent au polynôme cherché  $Q_n$  de la chaîne réduite primitive une contribution représentée par le polynôme  $Q_{n-1}$ .

Le nombre de dispositions de la dernière classe, caractérisées par la liaison inefficace [AN], et leur répartition sur les différentes catégories sont donnés par les dispositions du système des  $n-2$  atomes B, C, ..., M à deux électrons chacun. La contribution de cette classe au polynôme cherché est  $z P_{n-2}$  où  $z$  représente la liaison inefficace [AN].

Pour trouver la contribution des autres classes, considérons une liaison inefficace quelconque, partant de l'atome A, d'une des classes restantes, par exemple celle qui correspond à [AI]. Dans les dispositions de ce type on peut distinguer trois régions: la liaison inefficace [AI] elle-même, la chaîne d'atomes linéaire B, C, ..., H et la chaîne d'atomes réduite I, J, ..., N. Les contributions respectives au polynôme  $Q_n$  sont  $z$ ,  $P_{i-2}$  et  $Q_{n+1-i}$ . L'apport total de la classe [AI] au polynôme cherché  $Q_n$  est donné par

$$z P_{i-2} Q_{n+1-i}. \quad (2)$$

Une expression analogue s'obtient pour toutes les autres classes en faisant varier I de D à M, respectivement  $i$  de 4 à  $m$ .

En additionnant tous les résultats partiels (2), on obtient pour le polynôme d'une chaîne linéaire réduite l'expression

$$Q_n = Q_{n-1} + z P_2 Q_{n-3} + z P_3 Q_{n-4} + \dots + z P_{n-3} Q_2 + z P_{n-2}. \quad (3)$$

En introduisant conventionnellement encore  $P_1 = 0$ ,  $P_0 = 1$ ,  $Q_1 = 1$ , la relation (3) peut s'écrire dans la forme suivante:

$$Q_n = Q_{n-1} + z \sum_{i=1}^{n-2} P_i Q_{n-1-i}.$$

Si l'on s'arrange pour que la sommation s'étende de 0 à  $n-2$ , on obtient finalement

$$Q_n = (1 - z) Q_{n-1} + z \sum_{i=0}^{n-2} P_i Q_{n-1-i}. \quad (4)$$

La relation (4) est valable uniquement pour la chaîne réduite. Par un raisonnement semblable au précédent, on obtient pour le polynôme  $P_n$  d'une chaîne ouverte de  $n$  atomes, chacun à deux électrons, la relation (5):

$$P_n = (1 - z^2) P_{n-2} + (z - z^2) \sum_{k=3}^n Q_{k-1} P_{n-k} + z^2 \sum_{2 \leq i \leq k \leq n} P_{i-2} Q_{k-i+1} P_{n-k}. \quad (5)$$

Les expressions (4) et (5) permettent de construire tous les polynômes  $P_n$  et  $Q_n$  si l'on tient compte des conventions  $P_0 = 1$ ,  $P_1 = 0$  et  $Q_1 = 1$ . L'équation (4) est satisfaite pour  $n = 2, 3, 4, \dots$  tandis que (5) est valable pour  $n = 3, 4, 5, \dots$ .

Les résultats (4) et (5) peuvent être exprimés encore dans des formes mieux adaptées à l'usage pratique, soit (6) et (7). Les transformations correspondantes étant assez étendues, nous les laisserons de côté. Il en sera de même pour les preuves nécessaires à l'établissement des équations (8) et (9), qui exigent de longs développements. D'ailleurs, au point de vue du calcul de l'énergie dans le cadre de la méthode de mésomérie, seules les formes définitives des polynômes sont indispensables.

$$Q_n = z Q_{n-1} + (1 + z) Q_{n-2} + z \sum_{i=3}^{n-3} Q_i Q_{n-i}, \quad (6)$$

$$P_n = (1 - z) P_{n-2} - z P_{n-1} + Q_{n+1} - (1 - z) Q_n. \quad (7)$$

L'équation (6) est valable pour  $n \geq 5$ . Elle a l'avantage d'exprimer  $Q_n$  uniquement en fonction des  $Q_i$ . Ci-dessous, nous donnons explicitement quelques-uns de ces polynômes.

$$\begin{aligned} Q_3 &= 1 \\ Q_4 &= 1 + z \\ Q_5 &= 1 + 2z + z^2 \\ Q_6 &= 1 + 4z + 3z^2 + z^3 \\ Q_7 &= 1 + 6z + 9z^2 + 4z^3 + z^4 \\ Q_8 &= 1 + 9z + 19z^2 + 16z^3 + 5z^4 + z^5 \\ Q_9 &= 1 + 12z + 38z^2 + 44z^3 + 25z^4 + 6z^5 + z^6 \\ Q_{10} &= 1 + 16z + 66z^2 + 111z^3 + 85z^4 + 36z^5 + 7z^6 + z^7 \\ Q_{11} &= 1 + 20z + 110z^2 + 240z^3 + 260z^4 + 146z^5 + 49z^6 + 8z^7 + z^8 \\ Q_{12} &= 1 + 25z + 170z^2 + 485z^3 + 676z^4 + 526z^5 + 231z^6 + 64z^7 + 9z^8 + z^9 \\ &\dots \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} P_2 &= 1 \\ P_3 &= z \\ P_4 &= 1 + z + z^2 \\ P_5 &= 3z + 2z^2 + z^3 \\ P_6 &= 1 + 3z + 7z^2 + 3z^3 + z^4 \\ P_7 &= 6z + 12z^2 + 13z^3 + 4z^4 + z^5 \\ P_8 &= 1 + 6z + 26z^2 + 31z^3 + 21z^4 + 5z^5 + z^6 \\ P_9 &= 10z + 40z^2 + 80z^3 + 64z^4 + 31z^5 + 6z^6 + z^7 \\ P_{10} &= 1 + 10z + 70z^2 + 160z^3 + 196z^4 + 115z^5 + 43z^6 + 7z^7 + 2z^8 \\ &\dots \end{aligned} \quad (7a)$$

*Chaîne cyclique de n atomes.* Le polynôme  $R_n$  correspondant à un cycle formé de  $n$  atomes à deux électrons chacun s'obtient par un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour construire les polynômes  $Q_i$ . Le résultat final, exprimé en fonction des relations (6) et (7), est donné par (8):

$$R_n = P_n + (1 - z) Q_n + (1 - z) P_{n-2}. \quad (8)$$

Les premiers polynômes dans leur forme explicite sont :

$$\begin{aligned}
 R_3 &= 1 \\
 R_4 &= 3 \\
 R_5 &= 1 + 5z \\
 R_6 &= 3 + 6z + 6z^2 \\
 R_7 &= 1 + 14z + 14z^2 + 7z^3 \\
 R_8 &= 3 + 16z + 40z^2 + 24z^3 + 8z^4 \\
 R_9 &= 1 + 27z + 72z^2 + 87z^3 + 36z^4 + 9z^5 \\
 R_{10} &= 3 + 30z + 140z^2 + 210z^3 + 160z^4 + 50z^5 + 10z^6 \\
 R_{11} &= 1 + 44z + 220z^2 + 495z^3 + 484z^4 + 264z^5 + 66z^6 + 11z^7 \\
 R_{12} &= 3 + 48z + 360z^2 + 980z^3 + 1362z^4 + 960z^5 + 404z^6 + 84z^7 + 12z^8 \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{8a}$$

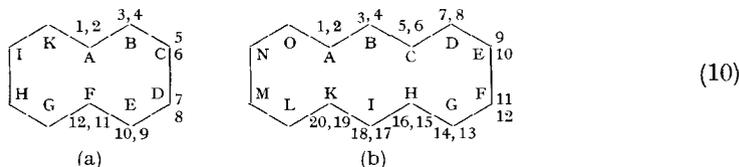
Système formé de plusieurs cycles condensés. La relation générale, que nous indiquons sans preuves, est donnée dans ce cas par (9) :

$$S = T_0 + (1 - z) T_1 + (1 - z)^2 T_2 + (1 - z)^3 T_3 + \dots \tag{9}$$

L'interprétation en est particulièrement simple pour un système de 10 atomes correspondant au cas du naphthalène, pour lequel (9) prend la forme (9a) :

$$S = T_0 + (1 - z) T_1 + (1 - z)^2 T_2. \tag{9a}$$

La signification des  $T_i$  en est la suivante:  $T_0$  représente le système d'une chaîne fermée de dix atomes, soit  $R_{10}$ . Pour obtenir  $T_1$ , considérons les dix atomes placés sur un cercle ou sur une courbe fermée telle que (10a) représentant le pourtour de la molécule du naphthalène. Soit d'autre part les électrons correspondants numérotés de 1 à 20 en admettant que 1 et 2 appartiennent à l'atome A en position *méso* du naphthalène. En supprimant les électrons 1 et 12, on obtient deux chaînes partielles: GHIK formée de quatre atomes à deux électrons chacun, et ABCDEF dont A et F sont maintenant à un électron et les autres à deux électrons chacun. Les polynômes que l'on peut attribuer à ces deux chaînes sont  $P_4$  pour la première et  $Q_6$  pour la



seconde. En supprimant ensuite dans une deuxième opération les électrons 2 et 11 des deux mêmes atomes A et F, on obtient les chaînes partielles FGHIKA et BCDE auxquelles correspondent les polynômes  $Q_6$  et  $P_4$ . La somme des deux résultats partiels donne  $T_1$ . Pour former  $T_2$ , on supprime dans (10a) en même temps les deux paires d'électrons 1, 12 et 2, 11 des atomes A et F; aux deux chaînes partielles restantes BCDE et GHIK correspondent les polynômes  $P_4$  et  $P_4$ . Le produit des deux donne  $T_2$ . On a donc finalement :

$$T_0 = R_{10}; \quad T_1 = P_4 Q_6 + Q_6 P_4; \quad T_2 = P_4 P_4. \tag{11}$$

En introduisant les formes explicites (6a), (7a) et (8a) dans (9a), on obtient pour le polynôme définitif correspondant au naphthalène :

$$S = 6 + 38z + 146z^2 + 208z^3 + 152z^4 + 44z^5 + 9z^6. \tag{12}$$

Notons que, dans ce procédé, le polynôme (12) a été obtenu à partir de  $R_{10}$ , auquel on a ajouté des termes correctifs pour tenir compte des changements intervenus par l'apparition d'une nouvelle paire d'atomes voisins, A et F, dans le naphthalène, atomes qui n'étaient pas voisins dans  $R_{10}$ . Le jeu des éliminations des électrons touche précisément cette paire d'atomes. D'autre part, pour obtenir (9a) à partir du polynôme général (9), on a interrompu ce dernier après le terme  $T_2$  qui correspond au nombre maximum de paires d'électrons qu'on peut supprimer sur les atomes A et F devenus voisins dans le naphthalène. Ces remarques sont valables d'une façon générale.

Selon (11), les  $T_i$  s'expriment uniquement en fonction de  $R_i$ ,  $P_i$  et  $Q_i$ , qui représentent des répartitions des traits de valence entre atomes d'une même chaîne. Dans de nombreux cas on arrive cependant, en supprimant les électrons pour former les  $T_i$ , à des ensembles de deux chaînes dont les répartitions de traits de valence ne peuvent plus être obtenues uniquement en fonction des  $R$ ,  $P$  et  $Q$ . Ainsi, pour la formation de  $T_2$  de l'anthracène, on doit supprimer dans (10b) entre autres les électrons 1, 20 et 5, 16. Par cette opération le système (10b) a été scindé en trois régions: à gauche les atomes LMNO dont la répartition de valence est donnée par  $P_4$ , à droite la région des atomes CDEFGH (C et H ayant maintenant un électron, les autres deux électrons chacun) avec la répartition  $Q_6$ , et la région intermédiaire formée de deux chaînes avec les atomes AB et KI (A et K ayant un électron, B et I deux électrons). La répartition des traits de valence correspondant à ces doubles chaînes s'obtient à l'aide des polynômes (13a) et (13b), désignés par  $P(A/B)$ :

$$P(A/B) = \Pi_0(A) \Pi_0(B) + z^2 \Pi_2(A) \Pi_2(B) + z^4 \Pi_4(A) \Pi_4(B) + \dots \quad (13a)$$

$$P(A/B) = z \Pi_1(A) \Pi_1(B) + z^3 \Pi_3(A) \Pi_3(B) + z^5 \Pi_5(A) \Pi_5(B) + \dots \quad (13b)$$

L'interprétation de (13) est la suivante: Dans les systèmes d'atomes formés de deux chaînes que nous désignons simplement par A et B, on peut distinguer trois cas représentés par le schéma

$$\begin{array}{ll} \text{A ou B: } & 2, 2, 2, \dots, 2, 2 \quad (\text{a}) \\ \text{A ou B: } & 2, 2, 2, \dots, 2, 1 \quad (\text{b}) \\ \text{A ou B: } & 1, 2, 2, \dots, 2, 1 \quad (\text{c}) \end{array} \quad (14)$$

Dans (a), la chaîne A ou B (ou les deux) est formée d'un certain nombre d'atomes à deux électrons chacun; dans (b), on a des atomes à deux électrons et un atome à un électron; dans (c), il y a deux atomes à un et les autres à deux électrons. Suivant que le nombre total des électrons d'une chaîne est pair ou impair, on utilise l'expression (13a) ou (13b). Le nombre des termes dans (13) dépend du nombre total des électrons contenus dans la chaîne la plus courte. Plus exactement, si cette chaîne comprend un électron, on a un seul terme dans (13b); si elle a deux ou trois électrons, on aura deux termes dans (13a) respectivement (13b), etc. D'autre part,  $\Pi_0(A)$ ,  $\Pi_2(A)$ ,  $\Pi_4(A)$ , ... représentent le nombre de dispositions de valence que l'on peut construire avec les atomes de la chaîne A en admettant que 0, 2, 4, ... traits de valence relie des atomes de A à des atomes de B. La signification des  $\Pi_1(A)$ ,  $\Pi_3(A)$ , ... est analogue. Pour faciliter les calculs, nous indiquons ci-dessous les formes explicites de quelques  $\Pi_i$  correspondant aux chaînes de différentes longueurs des trois cas (14).

$$\begin{array}{llllll}
2: & \Pi_0 = 0, & \Pi_2 = 1 & & & \\
2\ 2: & \Pi_0 = 1, & \Pi_2 = 1, & \Pi_4 = 1 & & \\
2\ 2\ 2: & \Pi_0 = z, & \Pi_2 = 3, & \Pi_4 = 2, & \Pi_6 = 1 & \\
2\ 2\ 2\ 2: & \Pi_0 = 1 + z + z^2, & \Pi_2 = 3 + 3z, & \Pi_4 = 6, & \Pi_6 = 3, & \Pi_8 = 1 \\
2\ 2\ 2\ 2\ 2: & \Pi_0 = 3z + 2z^2 + z^3, & \Pi_2 = 6 + 6z + 3z^2, & \Pi_4 = 10 + 5z, & \Pi_6 = 10, & \Pi_8 = 4, \Pi_{10} = 1
\end{array} \quad (15a)$$

$$\begin{array}{llllll}
1: & \Pi_1 = 1 & & & & \\
2\ 1: & \Pi_1 = 1, & \Pi_3 = 1 & & & \\
2\ 2\ 1: & \Pi_1 = 2, & \Pi_3 = 2, & \Pi_5 = 1 & & \\
2\ 2\ 2\ 1: & \Pi_1 = 2 + 2z, & \Pi_3 = 5, & \Pi_5 = 3, & \Pi_7 = 1 & \\
2\ 2\ 2\ 2\ 1: & \Pi_1 = 3 + 4z + 2z^2, & \Pi_3 = 8 + 4z, & \Pi_5 = 9, & \Pi_7 = 4, & \Pi_9 = 1
\end{array} \quad (15b)$$

$$\begin{array}{llllll}
1\ 1: & \Pi_0 = 1, & \Pi_2 = 1 & & & \\
1\ 2\ 1: & \Pi_0 = 1, & \Pi_2 = 2, & \Pi_4 = 1 & & \\
1\ 2\ 2\ 1: & \Pi_0 = 1 + z, & \Pi_2 = 4, & \Pi_4 = 3, & \Pi_6 = 1 & \\
1\ 2\ 2\ 2\ 1: & \Pi_0 = 1 + 2z + z^2, & \Pi_2 = 6 + 3z, & \Pi_4 = 8, & \Pi_6 = 4, & \Pi_8 = 1 \\
1\ 2\ 2\ 2\ 2\ 1: & \Pi_0 = 1 + 4z + 3z^2 + z^3, & \Pi_2 = 9 + 9z + 3z^2, & \Pi_4 = 16 + 5z, & \Pi_6 = 13, & \Pi_8 = 5, \Pi_{10} = 1.
\end{array} \quad (15c)$$

A la lumière des indications qui précèdent, le calcul du polynôme correspondant à l'anthracène se présente ainsi: la forme générale (9) devient

$$S = T_0 + (1 - z) T_1 + (1 - z)^2 T_2 + (1 - z)^3 T_3 + (1 - z)^4 T_4, \quad (16)$$

avec

$$\begin{aligned}
T_0 &= R_{14} \\
T_1 &= P_4 Q_{10} + Q_6 P_8 + P_8 Q_6 + Q_{10} P_4 \\
T_2 &= P_4 P_8 + P_4 P(21/21) Q_6 + P_4 P(121/121) P_4 + Q_6 P(2/2) Q_6 + Q_6 P(21/21) P_4 + P_8 P_4 \\
T_3 &= P_4 P(2/2) Q_6 + P_4 P(21/21) P_4 + P_4 P(21/21) P_4 + Q_6 P(2/2) P_4 \\
T_4 &= P_4 P(2/2) P_4.
\end{aligned}$$

Pour plus de clarté, nous avons noté ici  $P(A/B)$  en indiquant le nombre d'électrons des deux chaînes A et B explicitement, par exemple  $P(21/21)$  dont les  $\Pi_i$  se trouvent dans la 2<sup>e</sup> ligne de (15b).

En introduisant les formes explicites des  $R$ ,  $P$ ,  $Q$ , on obtient le polynôme définitif:

$$\begin{aligned}
S = 10 + 134z + 1040z^2 + 3728z^3 + 7547z^4 + 8630z^5 + 6052z^6 + 2548z^7 + 723z^8 \\
+ 112z^9 + 13z^{10}.
\end{aligned}$$

Pour le construire, nous avons dû chercher la répartition des traits de valence entre deux chaînes partielles A et B. Dans certains cas il arrive cependant que trois ou même quatre chaînes doivent être considérées. Les polynômes correspondant à ces systèmes sont du type (13), ou, plus exactement, les ensembles de trois ou plusieurs chaînes A, B, C, ... peuvent être ramenés au cas de deux chaînes représentées par (13). Le procédé consiste à traiter d'abord un ensemble de deux chaînes selon (13) et de considérer cet ensemble comme une chaîne complexe unique que l'on combine avec une troisième en leur appliquant l'expression (13) une deuxième fois. La généralisation pour un ensemble de quatre chaînes est immédiate.

Il n'est peut-être pas inutile d'indiquer les relations en question dans le cas de trois chaînes. Un tel ensemble peut être formé soit de trois chaînes à un nombre pair d'électrons chacune, soit de deux chaînes à un nombre impair d'électrons chacune et d'une troisième à un nombre pair. Pour les deux cas, on a l'expression générale suivante:

$$P(A/B/C) = \Pi_0(A/B) \Pi_0(C) + z^2 \Pi_2(A/B) \Pi_2(C) + z^4 \Pi_4(A/B) \Pi_4(C) + \dots \quad (17)$$

La signification des  $\Pi_0(C)$ ,  $\Pi_2(C)$ ,  $\Pi_4(C)$ , ... est la même que précédemment dans (13), mais rapportée à la chaîne (C).  $\Pi_2(A/B)$  est égal au membre de droite de (13a) ou (13b), suivant que les deux chaînes ont un nombre pair ou impair d'électrons;  $\Pi_2(A/B)$  étant donné de même par (18a) ou (18b), etc.:

$$\begin{aligned} \Pi_2(A/B) = & \Pi_2(A) \Pi_0(B) + \Pi_0(A) \Pi_2(B) + z \Pi_2(A) \Pi_2(B) \\ & + z^2 [\Pi_4(A) \Pi_2(B) + \Pi_2(A) \Pi_4(B)] + z^3 \Pi_4(A) \Pi_4(B) + \dots \end{aligned} \quad (18a)$$

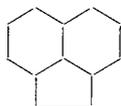
$$\begin{aligned} \Pi_2(A/B) = & \Pi_1(A) \Pi_1(B) + z [\Pi_3(A) \Pi_1(B) + \Pi_1(A) \Pi_3(B)] \\ & + z^2 \Pi_3(A) \Pi_3(B) + z^3 [\Pi_5(A) \Pi_3(B) + \Pi_3(A) \Pi_5(B)] + \dots \end{aligned} \quad (18b)$$

L'interprétation géométrique des  $\Pi_i$  est la même qu'auparavant.  $\Pi_0(A/B)$ ,  $\Pi_2(A/B)$ ,  $\Pi_4(A/B)$ , ... représentent dans (17) le nombre de dispositions de valence que l'on peut construire avec les atomes des deux chaînes A et B en admettant que 0, 2, 4, ... traits de valence en partent vers la chaîne C. Connaissant la signification individuelle des  $\Pi_4(A)$  et  $\Pi_2(B)$ , on peut dire que  $\Pi_4(A) \Pi_2(B)$  dans (18a) représente le nombre de dispositions de valence que l'on peut construire avec les chaînes A et B de façon que deux traits soient dirigés de A vers B et deux autres de A (plus exactement de l'ensemble A et B) vers la chaîne C, etc.

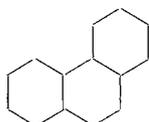
Au moyen de la relation générale (9), en utilisant (13), on calcule le polynôme correspondant à n'importe quel système à noyaux condensés. Pour les molécules à plusieurs noyaux non condensés, tels que le biphényle, on emploie le même procédé avec la différence que la chaîne d'atomes cyclique, point de départ des calculs des systèmes condensés, est remplacée par une chaîne ouverte; par exemple dans (9),  $T_0$  sera représenté par  $P_i$  à la place de  $R_i$ . D'une façon générale, on utilise comme point de départ une chaîne ouverte  $P_i$  à la place de  $R_i$  chaque fois que le pourtour de la molécule considérée ne peut pas être assimilé à un cercle ou à une courbe fermée sans recouplement. Nous indiquons ci-dessous les polynômes définitifs de quelques cas importants. Notons que l'acénaphtylène a plusieurs séries indépendantes à liaisons non croisées; celle que nous avons choisie pour les calculs s'obtient en utilisant la notion de coupure<sup>3)</sup>.



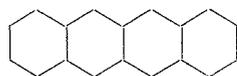
$$S = 9 + 52z + 230z^2 + 627z^3 + 1104z^4 + 1119z^5 + 720z^6 + 272z^7 + 70z^8 + 9z^9 + z^{10}$$



$$S = 6 + 49z + 274z^2 + 708z^3 + 1139z^4 + 1065z^5 + 659z^6 + 240z^7 + 64z^8 + 8z^9 + z^{10}$$



$$S = 14 + 147z + 1040z^2 + 3698z^3 + 7519z^4 + 8650z^5 + 6084z^6 + 2555z^7 + 712z^8 + 106z^9 + 12z^{10}$$



$$S = 15 + 354z + 4580z^2 + 29534z^3 + 112953z^4 + 266262z^5 + 407923z^6 + 415288z^7 + 290384z^8 + 140762z^9 + 48764z^{10} + 11700z^{11} + 2039z^{12} + 212z^{13} + 17z^{14}$$

<sup>3)</sup> O. KLEMENT, Helv. 32, 1777 (1949).

## RÉSUMÉ

Dans les approximations de l'énergie de liaison des molécules chimiques selon la méthode de mésométrie avec une partie ou avec tous les électrons de valence, il est souvent précieux de connaître le nombre de formules de la série indépendante appartenant aux différentes catégories d'excitation. Nous avons indiqué un procédé permettant de calculer le nombre de dispositions de valence de chaque catégorie d'excitation dans le cas d'un système formé d'atomes à deux électrons de valence chacun.

Institut de chimie physique de l'Université de Fribourg (Suisse)

## 2. Die Glykoside von *Xysmalobium undulatum* R. BR.<sup>1)</sup> Dritte Mitteilung<sup>2)3)</sup>

Glykoside und Aglykone, 242. Mitteilung<sup>4)</sup>

von A. M. Kuritzkes, Ch. Tamm, Herb. Jäger und T. Reichstein

(30. X. 62)

*Xysmalobium undulatum* R. BR. ist eine besonders in Südafrika heimische Asclepiadacee, deren Wurzeln neben *Pachycarpus schinzianus* (SCHLTR.) N. E. BR.<sup>5)</sup> von den dortigen Eingeborenen zur Herstellung der «Uzara-Medizin» verwendet wurden<sup>2)6)</sup>. Über orientierende Analysen der Wurzeln<sup>2)7)</sup> und Samen<sup>3)</sup> ist früher berichtet worden. Danach enthalten die Wurzeln<sup>2)</sup> neben wenig freien Geninen eine reichliche Menge eines schwer trennbaren Glykosidgemisches, das als Zucker vorwiegend D-Glucose gebunden enthält und das sich daher mit geeigneten Enzymen<sup>2)8)</sup> weitgehend bis zur Geninstufe abbauen lässt. Von den Geninen wurde damals<sup>2)</sup> nur Uzaringenin sicher identifiziert. Es wurden aber noch andere kristalline Stoffe isoliert, über deren Identifizierung wir hier berichten. Die Samen<sup>3)</sup> enthielten ebenfalls viel Glykoside, jedoch anderer Zusammensetzung als die Wurzeln. Nach fermentativem Abbau konnte als einzig fassbarer kristalliner Stoff das bekannte Frugosid isoliert werden.

1) Auszug aus Diss. A. KURITZKES, Universität Basel 1959.

2) Erste Mitteilung: H. HUBER, F. BLINDENBACHER, K. MOHR, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 46 (1951), und frühere Lit. daselbst.

3) Zweite Mitteilung: H. R. URSCHELER & CH. TAMM, *Helv.* **38**, 865 (1955).

4) 241. Mitteilung: P. HAUSCHILD-ROGAT, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 2612 (1962).

5) W. SCHMID, H. P. UEHLINGER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 72 (1959); R. GÖSCHKE, Diss. Basel 1962.

6) J. M. WATT & MARIA G. BREYER-BRANDWIJK, *The medicinal and poisonous Plants of Southern and Eastern Africa*, 2<sup>nd</sup> ed., p.141 (Edinburgh und London 1962).

7) MARIA G. BREYER-BRANDWIJK, *Trans. Roy. Soc. South Africa* **14**, 353 (1928); *Chem. Zbl.* **1928**, II, 1578.

8) R. TSCHESCHE, K. SELFHORN & K. H. BRATHGE, *Chem. Ber.* **84**, 576 (1951).