

Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 2. Mitt.¹

Über strukturelle Voraussetzungen für den ebenen Bau
konjugierter Kohlenwasserstoffe und die Zahl der
möglichen ebenen Konstellationen

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Es wird gezeigt, daß nur solche Konstellationen unsubstituierter und unverzweigter konjugierter Kohlenwasserstoffe eben gebaut sein können, die keine kumulierten *cis*-Bindungen enthalten. Diese Bedingung ist fast immer notwendig, hinreichend aber nur für konjugierte Kohlenwasserstoffketten mit weniger als 18 C-Atomen oder maximal 3 *cis*-gestellten Bindungen. Für Fälle, in denen die Bedingung nicht hinreichend ist, wird ein einfaches Verfahren angegeben, das die Prüfung, ob eine koplanare Anordnung möglich ist, gestattet. Ferner wird gezeigt, unter welchen Voraussetzungen eben und spannungsfrei gebaute Monocyclen mit durchlaufender Konjugation und koplanare Konstellationen in ein- oder mehrfach gekreuzt konjugierten Systemen möglich sind.

Für einen unverzweigten, unsubstituierten konjugierten Kohlenwasserstoff der Bruttiformel $C_{2n}H_{2n+2}$ wird die Zahl der möglichen ebenen Konstellationen zu

$$Z(n) = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \sum_v^{n-1} \binom{2n-2-v}{v} + \sum_{\lambda}^{\lambda \leq (n+1)/2} \binom{n-\lambda}{\lambda} \right\}$$

abgeleitet, ein Ausdruck, der ab $n \geq 9$ wegen Überschneidungen bestimmter Kettenteile um maximal 1% zu hohe Zahlen liefert,

¹ 1. Mitt. dieser Reihe: Mh. Chem. **91**, 888 (1960). Wird in dieser Arbeit als I referiert. Die dort vorgeschlagene Nomenklatur wird auch hier angewandt. Auf die dort aufgestellten Regeln 1 bis 8 wird durch I/1 bis I/8 verwiesen.

die aber einfach korrigiert werden können. Die Anwendung dieser Formel auf gekreuzt konjugierte Kohlenwasserstoffe wird kurz diskutiert.

Während sich die 1. Mitteilung¹ dieser Reihe mit den möglichen relativen Stellungen der Bindungen in konjugierten Systemen (Konjuenen), deren Definition und eindeutigen Charakterisierung befaßte, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit Konjuenen, die eben gebaut sind bzw. eben gebaut sein können. Eben gebaute Konjuene erfreuen sich aus verschiedenen Gründen eines besonderen Interesses. In ihnen verfügt jedes C-Atom über ein $2 p_{\pi}$ -Elektron. Aus den vorhandenen $2 p_{\pi}$ -Elektronen werden π -Bindungssorbitale gebildet, die sich über das ganze Molekül erstrecken. Die Summe der Energien der π -Elektronen in diesen Molekülorbitalen stellt den Beitrag der π -Elektronen zur Gesamtenergie des Moleküls dar. Da die $2 p_{\pi}$ -Orbitale dann am stärksten in Wechselwirkung miteinander treten, wenn sie parallel sind, werden eben gebaute Konjuene durch die Delokalisierung der π -Elektronen energetisch besser begünstigt als unebene. Eine bestimmte Konstellation von *cis*- und *trans*-gestellten Einfach- und Doppelbindungen, für die eine ebene Anordnung sterisch möglich ist, sollte im allgemeinen diese einnehmen. Wie weit und unter welchen Umständen Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel zu erwarten sind, wird weiter unten angedeutet, im Zusammenhang aber mit anderen Fragen in einer späteren Arbeit dieser Reihe besprochen werden.

Hier stehen die folgenden Fragen im Vordergrund:

1. Welche Bedingungen muß eine bestimmte Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes erfüllen, damit sie eben gebaut sein kann?
2. Wieviele ebene Konstellationen sind bei einem bestimmten Konjuen zu erwarten?

Bevor auf die Diskussion dieser beiden Fragen eingegangen werden soll, sei kurz festgehalten, daß ein konjugierter Kohlenwasserstoff der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ n Doppelbindungen und $n-1$ Einfachbindungen besitzt, von denen sich die erste (endständige) Doppelbindung und die ihr folgende Einfachbindung wegen der Regel I/1 nicht charakterisieren lassen; die übrigen $2n-3$ Bindungen können als *trans*- oder *cis*-gestellt charakterisiert werden. Befinden sich zwei oder mehrere *cis*-gestellte Bindungen in dem System, können sie — ähnlich wie Doppelbindungen in einer aliphatischen, gesättigten Kette — *isoliert*, d. h. durch zwei oder mehr *trans*-gestellte Bindungen voneinander getrennt, *konjugiert*, d. h. durch eine *trans*-gestellte Bindung getrennt, oder *kumuliert*, d. h. durch keine *trans*-gestellten Bindungen getrennt, sein. Weiters sei noch festgehalten, daß in ebenen Konstellationen konjugierter Kohlen-

wasserstoffe die relative Stellung von Bindungen zueinander nur θ_t bzw. θ_c sein kann, was in der Folge mit t bzw. c abgekürzt wird.

1. Strukturelle Voraussetzungen der Koplanarität konjugierter Kohlenwasserstoffe

Wohl die wichtigste Vorausbedingung für den ebenen Bau einer bestimmten Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes ist, daß sich die Wirkungssphären ihrer Atome bei ebener Anordnung nicht

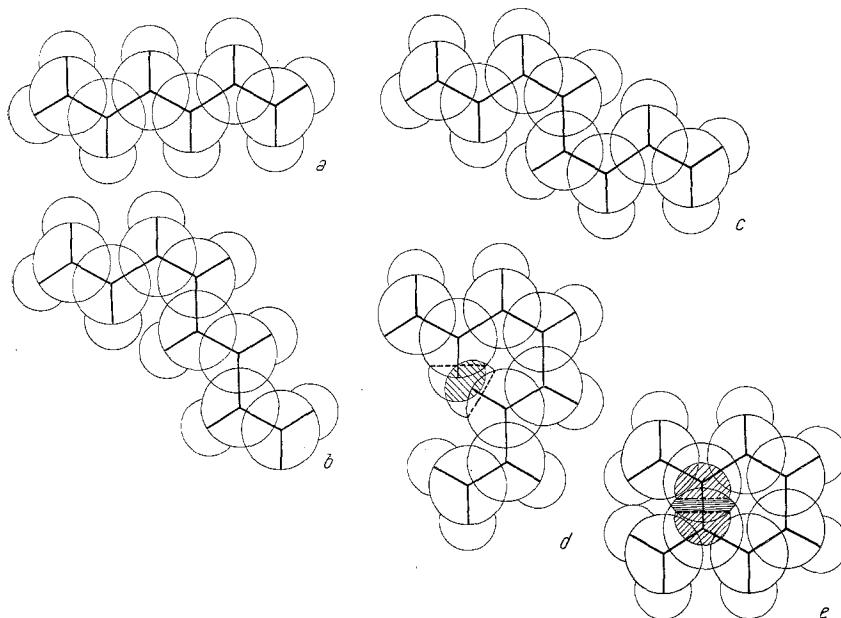


Abb. 1. Wirkungssphären der C- und H-Atome in konjugierten Kohlenwasserstoffen

überschneiden. In Abb. 1 sind die Wirkungssphären der C- und H-Atome eines Teiles einer konjugierten Kohlenwasserstoffkette dargestellt, der keine *cis*-gestellte Bindung (1 a) bzw. eine isolierte *cis*-gestellte Bindung (1 b) bzw. zwei konjugierte (1 c) bzw. kumulierte (1 d) bzw. drei kumulierte (1 e) *cis*-gestellte Bindungen enthält.

Der Darstellung wurden die durchschnittlichen Längen² der C—C-Einfachbindung $d_{\text{C}-\text{C}} = 1,53 \text{ \AA}$, der C=C-Doppelbindung $d_{\text{C}=\text{C}} = 1,34 \text{ \AA}$, der C—H-Bindung $d_{\text{C}-\text{H}} = 1,08 \text{ \AA}$, sowie die Durchschnittswerte des Nichtbindungsradius der C-Atome im sp^2 -Zustand innerhalb der Ebene der σ -Bindungen $r_{\text{C}} = 1,20 \text{ \AA}$ und des Nichtbindungsradius der H-Atome $r_{\text{H}} = 0,85 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt. Ferner wurde angenommen, daß alle Valenzwinkel streng 120° betragen.

² L. E. Sutton, Interatomic Distances, Special Public. No. 11, Chem. Soc., London, 1958.

Nach L. Pauling³ variiert der Kovalentradius der H-Atome an Doppelbindungen zwischen 0,31 und 0,32 Å, der van der Waals-Radius der H-Atome in Methyl- und Methylengruppen zwischen 1,06 und 1,34 Å. Für H-Atome, die an Doppelbindungen gebunden sind, darf er kleiner erwartet werden. Da der Nichtbindungsradius etwa um 0,5 Å kleiner als der van der Waals-Radius und um etwa 0,3 Å größer als der Kovalentradius ist³, ergeben sich aus diesen Zahlen für den Nichtbindungsradius der H-Atome die Grenzen von 0,65 bis 0,85 Å. Da wegen der bekannten Fähigkeit der nicht abgeschirmten H-Kerne, in die Elektronenwolken des Moleküls „einzutauchen“, der Kovalentradius der H-Atome im Vergleich zu dem der anderen Atome klein ausfallen könnte, wurde für den Nichtbindungsradius der H-Atome der obere Grenzwert gewählt.

Wie Abb. 1 d zeigt, überschneiden sich bei zwei kumulierten *cis*-gestellten Bindungen die Wirkungssphären der an den Enden der *tcc*-Sequenz befindlichen H-Atome 1 und 5, bei drei und mehr *cis*-gestellten Bindungen die mehrerer H- und C-Atome. Aus Abb. 1 läßt sich daher unmittelbar ableiten:

*Regel 1: Eine Konstellation eines unverzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffes kann nur dann eben sein, wenn sie keine kumuliert *cis*-gestellten Bindungen enthält.*

Diese Regel ist fast immer notwendig, aber aus zwei Gründen nicht immer hinreichend, 1. weil sie nur die Überschneidungen der Wirkungssphären der Atome eines kleinen Kettenabschnittes berücksichtigt und 2. weil sie den Sekundäreffekten nicht Rechnung trägt, von deren Einfluß wir aber hier und im folgendem absehen wollen.

Da sich die Regel 1 aus der Überschneidung der Wirkungssphären der H-Atome ableitet, die an der Innenseite der „Krümmung“ der kumulierten *cis*-Bindungen fixiert sind, ist sie in allen jenen Fällen, in denen derartige H-Atome nicht vorkommen, wie z. B. im Benzol, Naphthalin, Azulen u. a. m., nicht notwendig. Diese Gruppe der aus kleinen Ringen aufgebauten mono- und polycyclischen Systeme stellt die einzige Ausnahme von der Regel 1 dar.

Zur Diskussion der Überschneidungen der Wirkungssphären von Atomen, die nicht benachbarten Kettenabschnitten angehören, denke man sich die Kette eines Konjuens, das isolierte und konjugierte *cis*-gestellte Bindungen enthält, z. B. die des Dokosa-undecaens-(1,3,5,7,9,11, 13,15,17,19,21), (Abb. 2), so in Teile zerlegt, daß diese die all-trans-Sequenz (*ttttt... = tn*) bzw. die konjugierte *cis*-Sequenz [*tctctc.... = (tc)n*] umfassen. Im Beispiel der Abb. 2 sind die Kettenteile

- vom Atom 1 bis 6 ... eine *tn*-Sequenz
- vom Atom 5 bis 10 ... eine zweite *tn*-Sequenz
- vom Atom 8 bis 19 ... eine *(tc)n*-Sequenz und
- vom Atom 17 bis 22 ... eine *tn*-Sequenz.

³ L. Pauling, Nature of Chem. Bond, Ithaca (N. Y.) 1948, Kapitel V, S. 168, 192, 193.

Die t^n - und die $(tc)^n$ -Sequenzen können als quasi-linear aufgefaßt werden; in Abb. 2 ist ihre quasi-lineare Ausdehnung durch strichlierte Linien (----) angedeutet. Diese Linien sollen in der Folge kurz als Richtung der

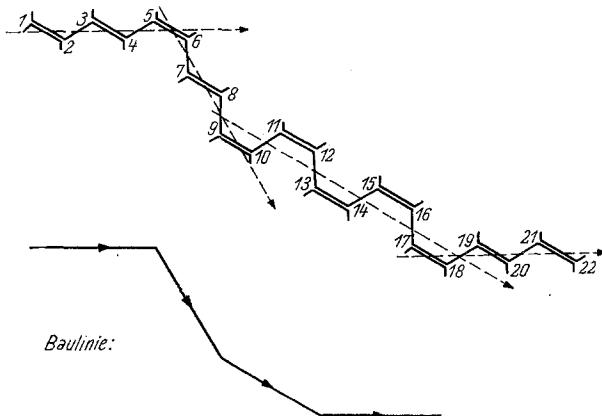


Abb. 2. Struktur der Baulinie des 6c, 10c, 12c, 14c, 16c, 18c-Dokosa-undecaens-(1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21)

betreffenden Sequenz, ihre Gesamtheit als Baulinie der betrachteten Konstellation bezeichnet werden.

Sind zwei t^n -Sequenzen durch eine isolierte *cis*-gestellte Bindung voneinander getrennt, so schließen die Richtungen dieser beiden Sequenzen

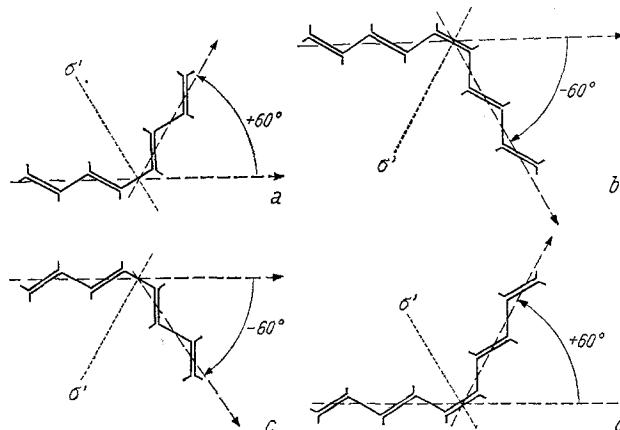


Abb. 3. Brechung der Baulinie durch *cis*-Einfach- (a, c) und -Doppelbindungen (b, d) in Links- (a, b) und Rechtssystemen (c, d)

einen Winkel von 120° miteinander ein, u. zw. bewirkt eine *cis*-gestellte Doppelbindung (*c-DB*) eine Brechung der Baulinie um $+60^\circ$, während eine *cis*-gestellte Einfachbindung (*c-EB*) eine um -60° bewirkt (Abb. 3 a und b). Die Wahl der positiven und negativen Richtung für die

Zählung des Winkels ist willkürlich, folgt aber der in der Analytischen Geometrie üblichen Festlegung. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die erste t^n -Sequenz entsprechend Regel I/1 so in der Ebene liegt, daß man beim Fortschreiten von ihrer ersten Doppelbindung zu der dieser folgenden Einfachbindung eine Linkswendung zu machen hat. Eine solche Anordnung einer t^n -Sequenz wird in der Folge als Linkssystem bezeichnet. Liegt die t^n -Sequenz als Rechtssystem in der Ebene, bewirkt eine $c\text{-}DB$ die Brechung der Baulinie um -60° bzw. eine $c\text{-}EB$ eine solche um $+60^\circ$ (Abb. 3 c und d).

Wie Abb. 3 weiter zeigt, erzeugt die Verknüpfung zweier gleich langer t^n -Sequenzen durch eine $c\text{-}EB$ oder $c\text{-}DB$ ein bezüglich der Symmetrieebene σ' der *cis*-Bindung symmetrisches Konjuen, dessen eine t^n -Sequenz an der Symmetrieebene in die andere t^n -Sequenz gespiegelt werden kann. Als Konsequenz dieser Spiegelungsmöglichkeit muß die eine t^n -Sequenz ein Links- die andere ein Rechtssystem sein. Sind die beiden, durch eine *cis*-gestellte Bindung verknüpften t^n -Sequenzen verschieden lang, geht die Symmetrie des Konjuens zwar verloren, doch bleibt der Charakter der einen t^n -Sequenz als Linkssystem und der der anderen als Rechtssystem erhalten. Wir können daher allgemein formulieren die

*Regel 2: Von den beiden, durch eine isoliert-*cis*-gestellte Bindung verknüpften t^n -Sequenzen einer ebenen Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes stellt die eine ein Links-, die andere ein Rechtssystem dar.*

Die Kombination der Regel 2 mit den oben gemachten Beobachtungen bezüglich der Brechung der Baulinie ermöglicht gewisse Verallgemeinerungen. Ist ein Linkssystem (*LS*) mit einem Rechtssystem (*RS*) durch eine isolierte $c\text{-}EB$ verknüpft, beträgt der Brechungswinkel $\vartheta_1 = -60^\circ$. Folgt diesem *RS* ein durch eine isolierte $c\text{-}EB$ verknüpftes *LS*, beträgt der dort entstehende Brechungswinkel $\vartheta_2 = +60^\circ$. Bei weiteren Verknüpfungen von t^n -Sequenzen durch isolierte $c\text{-}EB$ treten als Brechungswinkel alternierend -60° und $+60^\circ$ auf, so daß wir verallgemeinern können: Bei Verknüpfung mehrerer t^n -Sequenzen durch isolierte $c\text{-}EB$ beträgt der Brechungswinkel an der n -ten isolierten $c\text{-}EB$

$$E\vartheta_n = (-1)^{n+1} \cdot (-60^\circ). \quad (1)$$

Da die Baulinie durch isolierte $c\text{-}DB$ in entgegengesetzter Richtung gebrochen wird folgt bei der Verknüpfung mehrerer t^n -Sequenzen durch isolierte $c\text{-}DB$ für den Brechungswinkel an der n -ten isolierten $c\text{-}DB$

$$D\vartheta_n = (-1)^{n+1} \cdot (+60^\circ). \quad (2)$$

Der in diesen beiden Formeln auftretende Faktor $(-1)^{n+1}$ geht auf den alternierenden Wechsel von *LS* und *RS* zurück.

Da bei der Verknüpfung mehrerer t^n -Sequenzen immer alternierend *LS* und *RS* aufeinander folgen, gleichgültig ob die Verknüpfung durch eine $c\text{-}EB$ oder eine $c\text{-}DB$ vorgenommen ist, können die Gln. (1) und (2) dahingehend verallgemeinert werden, daß n nur die Nummer der n -ten *cis*-gestellten Bindung angibt. Wir erhalten somit als

Regel 3: Numeriert man die *cis*-gestellten Bindungen einer als Linkssystem beginnenden ebenen Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes der Reihe nach mit den Nummern 1, 2, 3, ... usw. und bedeutet n die Nummer einer dieser *cis*-gestellten Bindungen, so beträgt der durch sie verursachte Brechungswinkel der Baulinie des Konjuens, wenn die n -te *cis*-gestellte Bindung eine

$$\begin{aligned} c\text{-}EB \text{ ist } \dots \vartheta_n(c\text{-}EB) &= (-1)^n \cdot 60^\circ \\ c\text{-}DB \text{ ist } \dots \vartheta_n(c\text{-}DB) &= (-1)^{n+1} \cdot 60^\circ. \end{aligned} \quad (3)$$

Aus den Gln. (3) folgt, daß in einem Konjuen, in dem die *cis*-gestellten Bindungen abwechselnd *c*-*EB* und *c*-*DB* sind, die Baulinie stets in derselben Richtung gebrochen wird. Dies läßt sich zur Konstruktion eben gebauter, konjugierter Ringe benutzen, für die der totale Brechungswinkel $\pm 360^\circ$ betragen muß. Soll die erste t^n -Sequenz durch eine *c*-*EB* mit der zweiten verknüpft sein, so muß diese dann mit der dritten durch eine *c*-*DB* verbunden werden usw. Wegen des in der obigen Regel 1 ausgesprochenen Verbots kumulierter *cis*-gestellter Bindungen kann aber die der *c*-*EB* benachbarte Doppelbindung nur in *trans* folgen; erst die nächste Doppelbindung kann eine *c*-*DB* sein. Analoges gilt für die einer *c*-*DB* folgenden Bindungen. Als kürzeste Sequenz ergibt sich also $t^c = t^2c$. Wird diese Sequenz sechsmal wiederholt, resultiert mit der Sequenzfolge $(t^2c)^6$ der in Abb. 4 a dargestellte, ebene, durchlaufend konjugierte Ring $C_{18}H_{18}$, der nach dem Benzol der kleinste, eben gebaute Monocyclus mit durchlaufender Konjugation und ohne Ringspannung ist; über seine Isolierung wurde kürzlich berichtet⁴. Aus den Sequenzen t^4c bzw. t^6c usw. lassen sich in analoger Weise die entsprechenden größeren Ringe mit sechszähliger Drehachse $C_{30}H_{30}$, bzw. $C_{42}H_{42}$ usw. konstruieren. Ringe mit dreizähliger Drehachse erhält man, wenn man zwei verschiedene Sequenzen, z. B. t^2c und t^4c , abwechselnd aufeinander folgen läßt, also $(t^2c \cdot t^4c)^3 = C_{24}H_{24}$ (Abb. 4 b). Reiht man aber zwei verschiedene Sequenzen, z. B. t^2c und t^4c , so aneinander, daß zuerst die eine wiederholt und dann erst die andere angefügt wird, erhält man Ringe mit zweizähliger Drehachse, in unserem Beispiel $[t^2c(t^4c)^2]^2$ (Abb. 4 c). Wie Abb. 4 d, e und f zeigen, lassen sich auch Ringe mit einer Symmetrieebene (Abb. 4 d), einem Symmetriezentrum (Abb. 4 e) und ohne jedes weitere Symmetrieelement als die Molekülebene (Abb. 4 f) konstruieren. Über die theoretische Untersuchung dieser ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen wird an anderer Stelle berichtet^{5, 6}.

Mit Hilfe der Gln. (3) lassen sich die Baulinien von Konjuenen konstruieren. Die Konstruktion der Baulinie ist die einfachste Methode festzustellen, ob eine Überschneidung der Wirkungssphären der Atome nicht benachbarter Kettenabschnitte möglich sein kann oder nicht. Wie Abb. 5 zeigt, ist eine Überschneidung dieser Wirkungssphären nur dann möglich, wenn die Richtung einer t^n -Sequenz von der Richtung einer der vorhergegangenen t^n -Sequenzen um einen Winkel abweicht, dessen absoluter Wert größer als 180° ist. Da eine Abweichung von 180° mindestens drei *cis*-

⁴ F. Sondheimer und R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1771 (1959).

⁵ O. Polansky, Mh. Chem. **90**, 929 (1959); **91**, 203 (1960).

⁶ O. Polansky, Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation, 2. Mitt.: s. die folgende Arbeit (Mh. Chem. **91**, 916 [1960]).

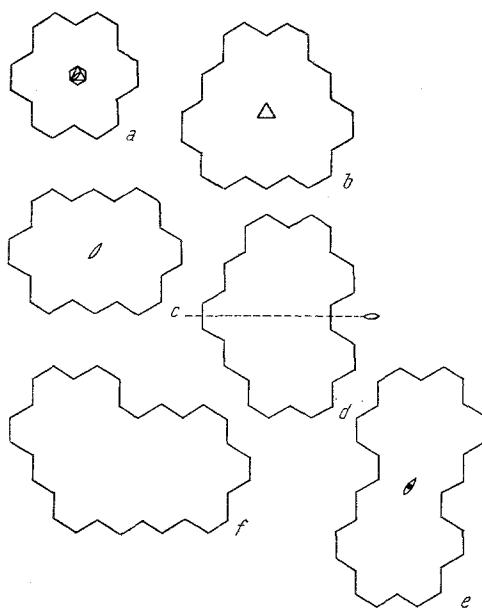


Abb. 4. Strukturen einiger durchlaufend konjugierter Monocyclen

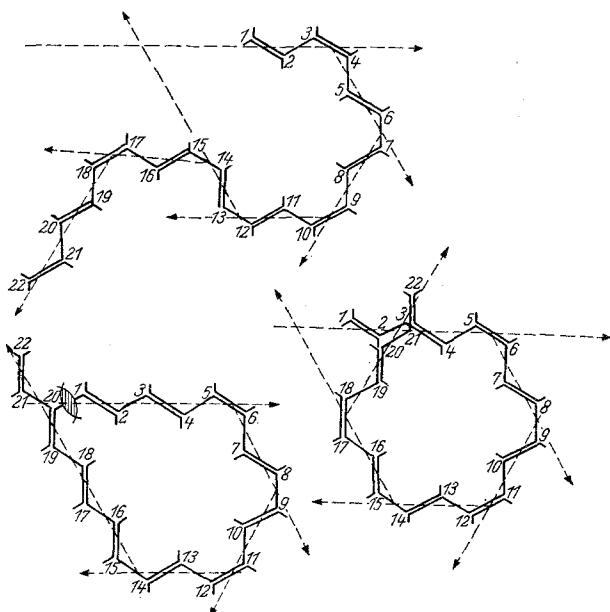


Abb. 5. Sequenzüberschneidungen bei einigen Konstellationen des Dokosa-undecaens-(1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21)

gestellte Bindungen erfordert, kann bei konjugierten Kohlenwasserstoffen mit drei oder weniger nicht kumuliert-*cis*-gestellten Bindungen keine Überschneidung der Wirkungssphären von Atomen nicht benachbarter Kettenabschnitte auftreten. Da ferner erst eine 18 C-Atome enthaltende konjugierte Kohlenwasserstoffkette spannungsfrei zu einem ebenen Ring geschlossen werden kann, die ebenen Konstellationen von Konjuuen als spannungsfrei aufgefaßt werden müssen, können derartige Überschneidungen erst ab 18 C-Atome auftreten. Daraus folgt als

Regel 4: Die Wirkungssphären aller Atome einer ebenen Konstellation eines unverzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffes überschneiden sich nicht, wenn Regel 1 erfüllt ist und ferner

*a) diese Konstellation nur drei oder weniger nicht-kumuliert-*cis*-gestellte Bindungen oder*

b) die Kohlenwasserstoffkette weniger als 18 C-Atome enthält.

Zeigt die Baulinie Abweichungen von der ursprünglichen Richtung, deren absoluter Wert größer als 180° ist, und hat die Kette eine Länge von 18 oder mehr C-Atomen, prüft man am einfachsten durch eine Plan-skizze wie Abb. 5 auf Überschneidungen.

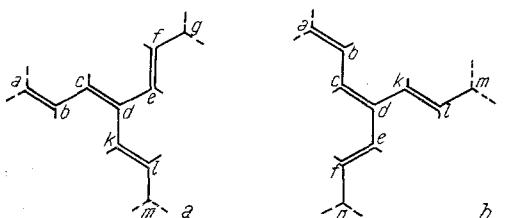
Statt die Baulinie zu konstruieren, lassen sich die Abweichungen von ihr unter Benützung der Gln. (3) schrittweise errechnen und aufsummieren, wie das folgende Beispiel des Dokosa-undecaens-(1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21) zeigt:

	<i>cis</i> -gestellte Bindungen	Bemerkungen	Abb.
a)	$6\ c,$ $10\ c,$ $12\ c,$ $14\ c,$ $16\ c,$ $18\ c$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}EB$ $-\vartheta$ $+\vartheta$ $-\vartheta$ $+\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ 0 $-\vartheta$ 0 $-\vartheta$ 0		2
b)	$4\ c,$ $7\ c,$ $10\ c,$ $13\ c,$ $15\ c,$ $18\ c$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}DB$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}DB$ $c\text{-}DB$ $c\text{-}EB$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $+\vartheta$ $+\vartheta$ $-\vartheta$ -2ϑ -3ϑ -4ϑ -3ϑ -2ϑ	keine Überschneidungen. Den Winkel nach kämen nur Überschneidungen der t^n -Sequenzen der Atome 1 bis 4 und 12 bis 15 in Frage; da aber Kette 1 bis 15 kürzer als 18 C-Atome ist, wegen Regel 3 b keine Überschneidung möglich.	5 a
c)	$6\ c,$ $9\ c,$ $12\ c,$ $15\ c,$ $18\ c,$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}DB$ $c\text{-}EB$ $c\text{-}DB$ $c\text{-}EB$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ $-\vartheta$ -2ϑ -3ϑ -4ϑ -5ϑ	Die t^n -Sequenzen der folgenden Atome können einander schneiden: 1 bis 6 mit 14 bis 18 1 bis 6 mit 17 bis 22 5 bis 9 mit 17 bis 22 Tatsächlich schneidet nur die t^n -Sequenz der Atome 1 bis 6 die der Atome 17 bis 22.	5 b

In diesen Aufstellungen enthält die erste Zeile die Nummern der *cis*-gestellten Bindungen, die zweite ihre Klassifizierung als *c-EB* bzw. *c-DB* (vgl. I¹), die dritte den sich aus (3) ergebenden Brechungswinkel (wobei 60° mit ϑ abgekürzt wurde) und die vierte die sich bei Summierung dieser Winkel von links her ergebender Summe (z. B. $3\vartheta = 180^\circ$).

Folgt auf eine *tn*-Sequenz eine *(tc)*ⁿ-Sequenz, wird die Baulinie um $\pm 30^\circ$ gebrochen, je nachdem, ob die erste *cis*-gestellte Bindung eine Doppel- oder Einfachbindung ist. Für

*(tc)*ⁿ-Sequenzen gelten die gleichen Regeln wie für Verknüpfungen mit isolierten *cis*-gestellten Bindungen, ausgenommen den Betrag des Brechungswinkels.



Die an unverzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Regeln lassen sich auf verzweigte, das sind gekreuzt konjugierte, Kohlenwasserstoffe übertragen. Gekreuzt konjugierte Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß von einem Atom einer Doppelbindung konjugiert zu dieser zwei ungesättigte Ketten ausgehen, die in Hinblick auf die Bruttoformel $C_{2n}H_{2n+2}$ in sich ebenfalls konjugiert sind (Abb. 6).

Das mit der Regel 1 ausgesprochene Verbot der Kumulierung *cis*-gestellter Bindungen gilt auch hier. Da von den beiden von der Kreuzung *d* des konjugierten Systems ausgehenden Bindungen *de* und *dk* die eine eine *c-EB*, die andere eine *t-EB* sein muß, verträgt sich mit Regel 1 nur eine solche ebene Konstellation der Kreuzung, in der die die Konjugation aufkreuzende Doppelbindung *cd* selbst eine *trans*-gestellte Doppelbindung ist. Damit sind die Bindungen *ab* und *cd* zueinander festgelegt. Die Lage der Bindung *bc* ist vorderhand noch frei; ist die die Konjugation aufkreuzende *tn*-Sequenz ein *LS*, liegt *bc* wie in Abb. 6a, andernfalls wie in Abb. 6b. Von den beiden Einfachbindungen sei *de* eine *t-EB* und *dk* eine *c-EB*. Da *dk* *cis*-gestellt ist, muß wegen Regel 1 die ihr folgende Doppelbindung *kl* *trans*-gestellt sein. Die Doppelbindung *kl* wird aber dadurch in *cis*-Stellung zur Einfachbindung *de* festgelegt. Wie leicht einzusehen ist, gilt aber Regel 1 auch für die Bindungenfolge *g-f-e-d-k-l-m*. Daraus folgt aber zwangsläufig, daß *lm* eine *t-EB* sein muß. Bezieht man die relative Stellung der Bindungen *d-k-l-m* auf die Bindungen *a-b-c-d*, folgt daher für *d-k-l-m* die Sequenz *ctt*.

Für die Verzweigungen *d-e-f-g* ergeben sich folgende Bedingungen: Da die Einfachbindungen *de* und *bc* *trans* zueinander stehen, könnte die Doppel-

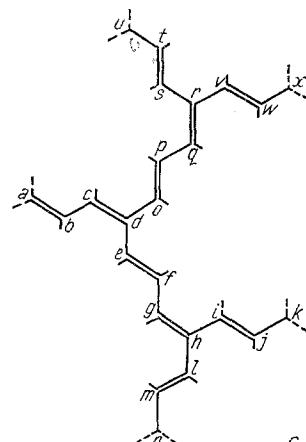


Abb. 6. Ebene Anordnungen der Bindungen bei gekreuzter Konjugation

bindung ef sowohl *cis* als auch *trans* zur Doppelbindung cd stehen. Da aber de zu kl *cis*-gestellt ist, muß ef zu dk *trans*-gestellt sein. Damit wird ef in *cis*-Stellung zu cd festgelegt; es folgt daher aus Regel 1 für fg die *trans*-Stellung zu de . Bezieht man die relative Stellung der Bindungen $d-e-f-g$ auf die Bindungen $a-b-c-d$, so folgt für $d-e-f-g$ die Sequenz *tct*. Die damit abgeleiteten Bedingungen für den ebenen Bau einer Kreuzungsstelle der Konjugation lassen sich zusammenfassen zur

*Regel 5: Eine Konstellation eines verzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffes kann nur dann eben sein, wenn die Doppelbindung, an der die Konjugation aufkreuzt wird, *trans*-gestellt ist und die von ihr ausgehenden Ketten durch die Sequenzen *tct* bzw. *ctt* eingeleitet werden.*

Um zu prüfen, ob sich nicht einzelne Sequenzen des Konjuens überschneiden, verfährt man analog wie bei unverzweigten Ketten und wendet die Regeln 2, 3 und 4 sinngemäß an. Es sind jedoch bei einem einfach verzweigten Konjuen drei konjugierte Ketten gesondert auf Überschneidungen zu prüfen, nämlich die Ketten, die durch die Kreuzungsstelle d in Abb. 6 mit den Bindungen $a-b-c-d-e-f-g$ bzw. $a-b-c-d-k-l-m$ bzw. $g-f-e-d-k-l-m$ durchgehen. Nur wenn für alle drei Ketten keine Überschneidungen resultieren, kann die betreffende Konstellation eben gebaut sein. Daß $g-f-e-d-k-l-m$ nicht in sich konjugiert ist, bleibt für die Prüfung bedeutungslos.

Da die obigen Überlegungen für die Einfachbindungen fg und lm ganz bestimmte relative Stellungen fordern, folgt, daß die ihnen vorhergehenden Doppelbindungen ef bzw. kl die Konjugation nicht aufkreuzen können, wenn die Konstellation eben sein soll; d. h.

Regel 6: Eine Konstellation eines zwei- oder mehrfach gekreuzt konjugierten Kohlenwasserstoffes kann nur dann eben sein, wenn zwischen den die Konjugation aufkreuzenden Doppelbindungen mindestens je eine weitere Doppelbindung liegt.

Um Überschneidungen zwischen nicht benachbarten Kettenabschnitten festzustellen, müssen alle Ketten, die aus den einzelnen ungekreuzten Teilen des Konjuens (in Abb. 6c z. B.: $a \dots d$, $d \dots h$, $d \dots r$, $h \dots k$, $h \dots n$, $r \dots u$ und $u \dots x$) aufgebaut werden können, einzeln untersucht werden. Formal kann man diese Ketten als Verbindungslienien der Endpunkte des Konjuens betrachten. Ist das Konjuen unverzweigt, besitzt es zwei Endpunkte. Die Zahl der Endpunkte wird durch jede Verzweigungsstelle um eins erhöht und beträgt daher für ein Konjuen mit k Kreuzungsstellen $k + 2$. Da sich zwischen $k + 2$ Punkten $\binom{k+2}{2}$ Verbindungslienien ziehen lassen, beträgt in einem k -mal verzweigten Konjuen die Zahl der zu untersuchenden Ketten ebensoviel.

Ein an einer Stelle A (Abb. 7) aufkreuzendes konjugiertes System kann u. U. an einer anderen Stelle Z durch eine Doppelbindung wieder geschlossen

werden. Die Koplanaritätsbedingungen für die Stellen *A* und *Z* sind die in Regel 5 und 6 gegebenen. Da die beiden Ketten, die *A* und *Z* verbinden, einen Ring bilden, gelten für sie dieselben Koplanaritätsbedingungen wie für die weiter oben besprochenen Monocyclen. Da zwischen *A* und *Z* stets nur eine ungerade Anzahl von Bindungen liegen kann, die Zahl der Bindungen im Ring *A* . . . *Z* . . . *A* aber eine gerade sein muß, folgt, daß nur eine gerade Anzahl von Doppelbindungen (die Konjugation aufkreuzend oder schließend) an einem ebenen, durchlaufend konjugierten mono- oder polycyclischen System stehen kann.

Zum Schluß dieses Abschnittes sollen noch kurz die Natur der Wirkungssphären und die früher bereits mehrmals erwähnten Sekundäreffekte besprochen werden. Sie lassen sich

auf Coulomb-Wechselwirkungen der Ladungswolken relativ nahe beieinander liegender, aber nicht durch eine Bindung verbundener Atome zurückführen. Diese Wechselwirkungen können mit abnehmendem Abstand der Zentren der Ladungswolken u. U. so große Werte erreichen, daß sie durch die verfügbaren Delokalisierungsenergien der π -Elektronen nicht mehr kompensiert werden können. Ohne π -Elektronen könnten nur die *t_n*-Konstellationen energetisch begünstigt sein und alle Konstellationen, die *cis*-gestellte Bindungen enthalten,

müßten die Spitzen der Potentialwölle besetzen. Erst durch die π -Bindungs- und Delokalisierungsenergien werden Konstellationen mit *cis*-gestellten Bindungen energetisch stabilisiert. Wird ein Teil einer ebenen Konstellation eines konjugierten Systems auch nur um einen kleinen Winkel aus der Ebene gedreht, vergrößern sich damit die Abstände zwischen den Zentren der Ladungswolken des einen und des anderen Teiles. Die Coulomb-Wechselwirkungen, die auf Integrale des Typs $\langle \psi_a(1) \psi_b'(2) | r_{12}^{-1} | \psi_a''(1) \psi_b'''(2) \rangle$ zurückgehen, nehmen dabei relativ rasch ab, während sich die π -Bindungs- und Delokalisierungsenergien etwa wie der Cosinus des Verdrehungswinkels, für kleine Winkel also geringfügig, ändern. zieht man eine derartige Balance der entgegengesetzten Effekte in Betracht, dürfte konsequenterweise keine Konstellation, die *cis*-gestellte Bindungen enthält, eben gebaut sein, doch darf man für die meisten dieser Konstellationen erwarten, daß die Abweichungen vom ideal-ebenen Bau unmeßbar klein bleiben. Wie bereits eingangs erwähnt, soll dieser Fragenkomplex in einer späteren Arbeit dieser Reihe ausführlicher und quantitativer diskutiert werden.

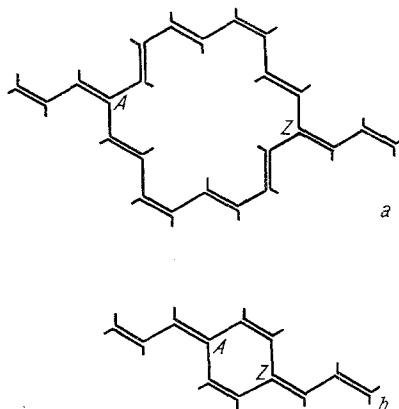


Abb. 7. Kreuzung der Konjugation bei konjugierten Monocyclen

2. Zahl der ebenen Konstellationen eines bestimmten Konjuens

Aus Gründen, die mit den hier diskutierten Fragen in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehen, war es wünschenswert angeben zu können, wieviele ebene Konstellationen bei einem bestimmten Konjuen der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ zu erwarten sind. Wie bereits eingangs festgestellt, erfordert die eindeutige Charakterisierung einer Konstellation dieses Konjuens $2n - 3$ Angaben über die nach Regel I/1 indizierbaren $2n - 3$ -Bindungen. Da es sich ausschließlich um ebene Konstellationen handelt, können die relativen Stellungen der Bindungen nur 0c bzw. 0t sein, wofür auch hier der Kürze halber einfach c bzw. t gesetzt wird.

Da sich in jeder Kette die relative Stellung der Bindungen von den beiden Kettenenden her verfolgen läßt, muß Vorsorge getroffen werden, daß miteinander identische Konstellationen nicht infolge schematisierter Zählung doppelt gezählt werden. Wie leicht einzusehen ist, gilt für identische Konstellationen die

Regel 7: Zwei Konstellationen sind identisch,

- a) wenn jede k -te Angabe in der einen Konstellation mit jeder k -ten Angabe in der anderen Konstellation übereinstimmt oder
- b) wenn jede k -te Angabe in der einen Konstellation mit jeder $(2n - 3 - k)$ -ten Angabe in der anderen Konstellation übereinstimmt.

Um die Berechnung der Zahl der ebenen Konstellationen durch Schematisierung zu vereinfachen, numeriert man alle charakterisierbaren Bindungen (das ist nach Regel I/1 also von der dritten Bindung des Konjuens an) der Reihe nach mit den Zahlen $1, 2, 3, \dots, (n - 1), n, (n + 1), \dots, (2n - 4), (2n - 4), (2n - 3)$. Gerade Zahlen entsprechen in diesem Schema Einfachbindungen, ungerade Zahlen Doppelbindungen. Da nach der Regel I/2 zur eindeutigen Charakterisierung der betrachteten Konstellationen nur die *cis*-gestellten Bindungen angegeben werden müssen, lassen sich in diesem Schema bestimmte Konstellationen des Konjuens durch die Nummern ihrer *cis*-gestellten Bindungen darstellen. Sucht man die Zahl der eben gebauten Konstellationen des Konjuens, braucht man in diesem Schema nur nach der Zahl der möglichen Kombinationen zu fragen, die man aus den Nummern der Bindungen unter Beachtung des Kumulierungsverbots der Regel 1 und der Identitäten der Regel 7 aufbauen kann.

Das in der Regel 1 ausgesprochene Verbot der Kumulierung *cis*-gestellter Bindungen wirkt sich dahingehend aus, daß die Zahl der kombinierbaren Elemente eine Funktion der kombinierten Elemente ist. Wird nämlich die λ -te Bindung *cis*-gestellt, so werden durch die Regel 1 auch die Nummern $(\lambda - 1)$ und $(\lambda + 1)$ der freien Verfügung entzogen, da die

ihnen entsprechenden Bindungen *trans*-gestellt sein müssen. Eine zweite *cis*-gestellte Bindung kann dann nicht auf $2n - 4$, sondern nur auf $2n - 6$ verschiedenen Plätzen untergebracht werden.

Sind in dem betrachteten Konjuen v Bindungen *cis*-gestellt, so müssen diese v *cis*-gestellten Bindungen durch $v - 1$ *trans*-gestellte Bindungen getrennt sein. Die *cis*-gestellten Bindungen können daher nur über $(2n - 3) - (v - 1) = (2n - v - 2)$ Plätze verteilt werden. Die Zahl der verschiedenen Anordnungen v *cis*-gestellter Bindungen auf den $2n - 3$ Nummern ergibt sich daher als Kombination der $(2n - v - 2)$ tatsächlich verfügbaren Plätze zur v -ten Klasse und beträgt

$$K_v = \binom{2n - v - 2}{v}. \quad (4)$$

Die K_v -Kombinationen können in bezug auf das mittlere, d. i. das $(n - 1)$ -te Element symmetrisch oder nichtsymmetrisch sein, je nachdem, ob die durch sie dargestellten Konstellationen in bezug auf ihre mittleren Bindungen symmetrisch oder nichtsymmetrisch gebaut sind*. Entsprechend Regel 7 können symmetrische Konstellationen nur mit sich selbst identisch sein und werden in K_v auch nur einmal gezählt, während die unsymmetrischen Konstellationen je paarweise identisch sein müssen und in K_v doppelt gezählt werden. Bezeichnet U_v die Zahl der nichtsymmetrischen und S_v die Zahl der symmetrischen Konstellationen, die in K_v gezählt wurden, gilt daher

$$K_v = 2 U_v + S_v. \quad (5)$$

Bezeichnet ferner Z_v die Zahl der individuellen, nicht miteinander identischen Konstellationen, die in K_v enthalten sind, so gilt

$$Z_v = U_v + S_v. \quad (6)$$

Die Gl. (5) und (6) lassen sich zu

$$2 Z_v = K_v + S_v. \quad (7)$$

kombinieren. Da Gl. (4) einen allgemeinen und einfachen Ausdruck für K_v gibt, ist zur Bestimmung von Z_v nach Gl. (7) nur mehr die Berechnung von S_v nötig. Für S_v müssen verschiedene Ausdrücke resultieren, je nachdem, ob v geradzahlig ($v = 2\mu$) oder ungeradzahlig ($v = 2\mu + 1$) ist, denn symmetrische Kombinationen sind für geradzahlige v nur dann möglich, wenn das mittlere $(n - 1)$ -te Element nicht mitkombiniert wurde, für ungeradzahlige v aber nur dann, wenn es mitkombiniert wurde. Es ist daher notwendig, $S_{2\mu}$ und $S_{2\mu+1}$ gesondert zu berechnen.

* Ist die mittlere Bindung, das ist für C_2nH_{2n+2} die n -te Bindung, einer symmetrischen Konstellation *trans*-verknüpft, liegt zentrische Symmetrie vor, ist sie *cis*-verknüpft, liegt axiale Symmetrie vor.

Im Falle von $S_{2\mu}$ ist die Situation die folgende:

1. Das mittlere Element, die Nummer $n - 1$, wurde nicht mitkombiniert.
2. Die zu betrachtenden symmetrischen Kombinationen enthalten μ Nummern, die größer als $n - 1$ sind.
3. Wegen der Symmetrie der Kombination beschreibt die Kombination der zwischen 1 und $n - 1$ liegenden μ Nummern die Kombination der anderen μ Nummern mit.
4. Die nach 3 repräsentativen μ Nummern können $n - 2$ Elementen entnommen werden.
5. Da die Nummer 1 eine Bindung am Anfang, die Nummer $n - 2$ eine Bindung in der Mitte des Konjuens darstellt, sind Anfang und Ende der verschiedenen Kombinationen dieser μ Nummern nicht gleichwertig. Die mit Regel 7 ausgesprochene Identitätsbedingung ist daher hier irrelevant.
6. Regel 1 muß beachtet werden.

Auf Grund analoger Überlegungen, wie oben für K_v angestellt, beträgt die Zahl der tatsächlich kombinierbaren Elemente $(n - 2) - (\mu - 1) = (n - \mu - 1)$ und daher die Zahl der symmetrischen Kombinationen für geradzahliges v

$$S_{2\mu} = \binom{n - \mu - 1}{\mu}. \quad (8)$$

Bei ungeradzahligem $v = 2\mu + 1$ liegt folgende Situation vor:

1. Das mittlere Element, die Nummer $n - 1$, wird mit kombiniert.
2. Wegen des Kumulierungsverbotes der Regel 1 dürfen daher die Nummern $n - 2$ und n nicht mit kombiniert werden.
3. Auf beiden Seiten von $n - 1$ befinden sich je μ Nummern symmetrisch zueinander, die den Elementen 1 bis $n - 3$ bzw. $n + 1$ bis $2n - 3$ entnommen sein können.
4. Regel 7 darf nicht, Regel 1 muß beachtet werden.

Die Zahl der tatsächlich kombinierten Elemente beträgt in diesem Falle $(n - 3) - (\mu - 1) = (n - \mu - 2)$ und daher die Zahl der symmetrischen Kombinationen für ungeradzahliges v

$$S_{2\mu+1} = \binom{n - \mu - 2}{\mu}. \quad (9)$$

Da für $S_{2\mu}$ und $S_{2\mu+1}$ verschiedene Ausdrücke resultieren, folgen auch für Z_v entsprechend verschiedene Ausdrücke, nämlich

$$2Z_{2\mu} = \binom{2n - 2\mu - 2}{2\mu} + \binom{n - \mu - 1}{\mu} \quad (10)$$

bzw.

$$2Z_{2\mu+1} = \binom{2n - 2\mu - 3}{2\mu + 1} + \binom{n - \mu - 2}{\mu}. \quad (11)$$

Um die Gesamtzahl Z der ebenen Konstellationen des konjugierten Kohlenwasserstoffes $C_{2n}H_{2n+2}$ zu erhalten, ist Z_v über alle möglichen Werte von v , also über den Bereich von 0 bis $n - 1$ zu summieren:

$$\begin{aligned}
 2Z = 2 \sum_0^{n-1} Z_v &= 2 \sum_0^{\mu \leq (n-1)/2} (Z_{2\mu} + Z_{2\mu+1}) = \\
 &= \sum_0^{\mu \leq \frac{n-1}{2}} \left[\binom{2n-2\mu-2}{2\mu} + \binom{2n-2\mu-3}{2\mu+1} + \binom{n-\mu-1}{\mu} + \binom{n-\mu-2}{\mu} \right]
 \end{aligned} \tag{12}$$

Die beiden ersten Summen im letzten Ausdruck der Gl. (12) bilden in trivialer Weise die Summe

$$\sum_0^{n-1} \binom{2n-v-2}{v},$$

da die geraden v darin mit der ersten Summe in Gl. (12), die ungeraden v mit der zweiten korrespondieren. Die beiden letzten Summen lassen sich in der im Anhang I gegebenen Weise zu

$$\sum_0^{\lambda \leq \frac{n+1}{2}} \binom{n-\lambda}{\lambda}$$

zusammenziehen, so daß die Zahl der ebenen Konstellationen eines unverzweigten, konjugierten Kohlenwasserstoffes der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ als Funktion des die Kettenlänge repräsentierenden Parameters n folgt zu

$$Z(n) = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \sum_0^{n-1} \binom{2n-v-2}{v} + \sum_0^{\lambda \leq \frac{n+1}{2}} \binom{n-\lambda}{\lambda} \right\}. \tag{13}$$

Beide Summen in Gl. (13) sind vom Typ

$$\sigma_m \equiv \sum_0^{\mu \leq \frac{m+1}{2}} \binom{m-\mu}{\mu}, \tag{14}$$

die nach Gl. (14), besser aber nach der im Anhang II gegebenen Rekursionsformel

$$\sigma_{m+1} = \sigma_m + \sigma_{m-1} \tag{15}$$

berechnet werden können. Führt man Gl. (14) in Gl. (13) ein, erhält man schließlich für

$$Z(n) = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{2n-2} + \sigma_n). \tag{16}$$

In Tab. 1 sind die Werte von σ_1 bis σ_{20} , in Tab. 2 die daraus berechneten Werte für $Z(1)$ bis $Z(10)$ angegeben.

Tabelle 1: σ_m

m	σ_m	m	σ_m
1	1	11	144
2	2	12	233
3	3	13	377
4	5	14	610
5	8	15	987
6	13	16	1597
7	21	17	2584
8	34	18	4181
9	55	19	6765
10	89	20	10946

Tabelle 2: $Z(n)$

n	$Z(n)$
1	1
2	2
3	4
4	9
5	21
6	51
7	127
8	322
9	826
10	2135

Bei der Herleitung des allgemeinen Ausdrückes (16) für $Z(n)$ wurden auch solche Konstellationen mitgezählt, bei denen sich die Wirkungssphären der Atome nicht benachbarter Kettenabschnitte überschneiden. Da solche Überschneidungen erst ab 18 C-Atome auftreten können, sind die in Tab. 2 angegebenen Zahlen von $n = 9$ an etwas zu hoch; der Fehler beträgt aber weniger als 1%. Es ist zwar möglich, Konstellationen mit Überschneidungen nicht benachbarter Sequenzen allgemein auszusondern, jedoch wird dadurch der Ausdruck für $Z(n)$ wesentlich komplizierter. Aus diesem Grunde und in Hinblick auf die durch die Regeln 3 und 4 gegebene Möglichkeit, solche Konstellationen sofort zu erkennen und auszusondern, wurde von einer Berücksichtigung der Überschneidungen nicht benachbarter Sequenzen Abstand genommen.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. F. Wessely und Herrn Prof. Dr. H. Novotny danke ich, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben, und Herrn Prof. C. A. Coulson (F.R.S.), Oxford, für die Diskussion derselben.

Anhang I:
$$\sum_{\lambda=0}^{\frac{m-1}{2}} \left[\binom{m-\lambda}{\lambda} + \binom{m-\lambda-1}{\lambda} \right] = ?$$

Bei Entwicklung dieser Summen erhält man

$$\left\{ \begin{aligned} & \binom{m}{0} + \binom{m-1}{1} + \binom{m-2}{2} + \binom{m-3}{3} + \dots \dots \dots - \\ & + \binom{m-1}{0} + \binom{m-2}{1} + \binom{m-3}{2} + \dots \dots \dots \end{aligned} \right\}. \quad (17)$$

Da $\binom{n}{p} + \binom{n}{p+1} = \binom{n+1}{p+1}$, lassen sich die in dieser Entwicklung übereinander angeschriebenen Binomialkoeffizienten zusammenfassen zu

$$\binom{m-p}{p-1} + \binom{m-p}{p} = \binom{m-p+1}{p}. \quad (18)$$

Da ferner $\binom{m}{0} = 1 = \binom{m+1}{0}$, erhält man für die oben angeschriebene Summe:

$$\sum_{\lambda=0}^{\frac{m+1}{2}} \left[\binom{m-\lambda}{\lambda} + \binom{m-\lambda-1}{\lambda} \right] = \sum_{\lambda=0}^{\frac{m+1}{2}} \binom{m-\lambda+1}{\lambda}. \quad (19)$$

Die Summierungsgrenze wird wegen der in der obigen Entwicklung vorgenommenen Versetzung der λ in den beiden Summen um 1 erhöht.

Anhang II: Rekursionsformel $\sigma_{m+1} = \sigma_m + \sigma_{m-1}$.

Trägt man in Gl. (19) die durch Gl. (14) definierten σ_m Summen ein, erhält man unmittelbar die Rekursionsformel

$$\sigma_m + \sigma_{m-1} = \sigma_{m+1}. \quad (15)$$

Behandelt man diese als lineare, homogene Differenzengleichung 2. Ordnung, erhält man nach der Standardmethode⁷ für σ_m den Ausdruck

$$\sigma_m = \frac{(1 + \sqrt{5})^{m+1} + (1 - \sqrt{5})^{m+1}}{2^{m+1} \cdot \sqrt{5}}. \quad (20)$$

Die Entwicklung der beiden Binome in Gl. (20) führt zu

$$\sigma_m = 2^{-m} \cdot \sum_{\mu} \binom{m+1}{2\mu+1} \cdot 5^{\mu}. \quad (21)$$

Im Vergleich mit Gl. (14) bietet jedoch Gl. (21) keinen Vorteil.

⁷ S. Goldberg, Introduction to Difference Equations, New York 1958, Kapitel 3, 3.