

Zur Berechnung der relativen Charaktere nichtalternierender Systeme

Von

Gerhard Rasch

Technische Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“,
Leuna-Merseburg, Sektion Chemie

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1968; endgültige Fassung: 17. März 1969)

Die von *Polansky* mit Hilfe der HMO-Näherung abgeleitete Methode zur Berechnung der lokaloiden Charaktere alternierender Systeme wird zur Anwendung auf nichtalternierende Systeme verallgemeinert. Danach setzt sich der relative Charakter r_L aus einer allgemeinen Elektronendichte κ_L und der allgemeinen Bindungsordnung μ_L zusammen. Für monocyclische Systeme wird das Verhältnis κ_L zu μ_L untersucht, in bi- und tricyclischen Systemen wird die Lokalisierung in 5-, 6- und 7-Ringen berechnet und bei einigen Heteroverbindungen der amidinoide Charakter ihrer Bruchstücke angegeben.

Calculation of the Relative Characters of Non Alternating Systems

Polansky's method for calculating the localoid characters of alternated systems deduced by means of the HMO approach are generalized for application to non alternated systems. Accordingly the relative character r_L consists of the general electron density κ_L and the general bond order μ_L . For monocyclic systems the relation κ_L to μ_L is examined, in bi- and tricyclic systems the localisation in 5-, 6- and 7-rings is calculated and for some hetero-compounds the amidinoid character of their fragments is given.

Von *Polansky* und *Derflinger*¹ wurde das *Clarsche* Postulat über lokalisierte benzoiden Gebiete² als berechtigt nachgewiesen. Sie leiteten im Rahmen der HMO-Näherung eine Methode ab, die es erlaubt, bestimmte Bereiche in konjugierten Molekülen auf ihre Verwandtschaft zu vorgegebenen isolierten Bruchstücken, z. B. Benzol, Butadien o. ä., hin zu

untersuchen. Sie definieren Maßzahlen r_L und ρ_L (Character order), die sie zur Beschreibung des lokaloiden Charakters, im speziellen des benzoiden, butadienoiden u. a. Charakters, benutzen. Diese Methode ist auf alternierende Kohlenwasserstoffe, im besonderen auf kondensierte Aromaten anwendbar.

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Betrachtungen auf nichtalternierende Systeme, zu denen auch das umfangreiche Gebiet der Heteroverbindungen gehört, erweitert und angewendet werden. Als Ausgangspunkt verwenden wir Gl. (18) aus ¹:

$$r_L = \frac{2}{n_L} \sum_{\substack{\mu \\ \text{bindend}}} \sum_{\substack{s \text{ in } L \\ \text{bindend}}} f_{s\mu}^2 \quad (1)$$

Hierbei bedeutet r_L die Größe, die den Grad der Beteiligung der im Grundzustand des Bruchstückes L besetzten Pars-Orbitale (PO) an den im Grundzustand des Moleküls besetzten Molekül-Orbitalen (MO) mißt. n_L ist die Zahl der in L liegenden Atomzentren. Nach Gl. (1) müssen μ und s in L mit gleichen Spinfunktionen verknüpft sein. Das gleiche gilt dann auch für Gl. (21) aus ¹:

$$r_L = \frac{2}{n_L} \sum_{\substack{j \\ \text{in } L}} \sum_{\substack{k \\ \text{in } L}} \sum_{\substack{s \text{ in } L \\ \text{bindend}}} m_{js} m_{ks} \sum_{\substack{\mu \\ \text{bindend}}} c_{j\mu} c_{k\mu} \quad (2)$$

und Gl. (23) aus ¹:

$$r_L = \frac{1}{2 n_L} \sum_{\substack{j \\ \text{in } L}} \sum_{\substack{k \\ \text{in } L}} p_{jk}^L p_{jk} \quad (3)$$

Im Falle $j = k$ ist p_{jj} die Ladungsdichte q_j , im Falle $j \neq k$ ist p_{jk} der Doppelbindungsgrad für die Bindung $j-k$ im betrachteten Molekül. Die mit L indizierten Größen beziehen sich auf Ladungsdichte und Doppelbindungsgrad im isolierten Bruchstück L .

r_L selbst wollen wir als den Beitrag der im Grundzustand des Teiles besetzten PO zu den im Grundzustand des Moleküls besetzten MO auffassen und als *relativen Charakter* bezeichnen. Er ist durch den Index L auf den vorgegebenen lokalen Bereich des Moleküls bezogen.

Zur Anwendung auf andere als alternierende Systeme schreiben wir allgemeiner mit einem noch zu bestimmenden Normierungsfaktor (norm), mit einer Änderung der Indices für die Koeffizienten m in c^L , die Atome j und k in r und s und der Indices für die Energie μ und s in i und j , sowie unter Berücksichtigung, daß die Besetzung der einzelnen Terme mit Elektronen vom Spin α oder β erfolgt, Gl. (2) in der Form

$$r_L = \frac{1}{(\text{norm})} \sum_r \sum_s \left[\sum_{i\text{MO}}^{z_\alpha} \sum_{j\text{PO}}^{z_\alpha} (c_{ri} c_{si} c_{rj}^L c_{sj}^L)_\alpha + \sum_{i\text{MO}}^{z_\beta} \sum_{j\text{PO}}^{z_\beta} (c_{ri} c_{si} c_{rj}^L c_{sj}^L)_\beta \right] \quad (4)$$

Nach *Derflinger*⁸ definieren wir die folgenden Größen

$$\sum_{i\text{MO}}^{z_\alpha} (c_{ri} c_{si})_\alpha = p_{rs}^\alpha \quad (5)$$

$$\sum_{j\text{PO}}^{z_\alpha} (c_{rj}^L c_{sj}^L)_\alpha = p_{rs}^{\alpha L} \quad (6)$$

$$\sum_{i\text{MO}}^{z_\beta} (c_{ri} c_{si})_\beta = p_{rs}^\beta \quad (7)$$

$$\sum_{j\text{PO}}^{z_\beta} (c_{rj}^L c_{sj}^L)_\beta = p_{rs}^{\beta L} \quad (8)$$

Dabei sind die z_α und z_β die mit Elektronen von entsprechendem Spin besetzten Orbitale. Die Gesamtzahl der Elektronen n beträgt daher

$$n = z_\alpha + z_\beta \quad (9)$$

Die Zahl der Elektronen in allen offenen Schalen k mit nur einem Elektron sei u . Im Falle eines Radikals gilt $u = 1$, im Falle eines Triplett-Zustandes $u = 2$.

Mit den Definitionen

$$p_{rs}^\alpha + p_{rs}^\beta = p_{rs} \quad (10)$$

$$p_{rs}^\alpha - p_{rs}^\beta = u_{rs} = \sum_k^u c_{rk} c_{sk} \quad (11)$$

$$p_{rs}^{\alpha L} + p_{rs}^{\beta L} = p_{rs}^L \quad (12)$$

$$p_{rs}^{\alpha L} - p_{rs}^{\beta L} = u_{rs}^L = \sum_{k'}^{u'} c_{rk'}^L c_{sk'}^L, \quad (13)$$

wobei die Summationen in (11) und (13) über alle nur einfach besetzten Terme k bzw. k' gehen, erhält man

$$p_{rs}^\alpha = \frac{1}{2} (p_{rs} + u_{rs}) \quad (14)$$

$$p_{rs}^\beta = \frac{1}{2} (p_{rs} - u_{rs}) \quad (15)$$

$$p_{rs}^{\alpha L} = \frac{1}{2} (p_{rs}^L + u_{rs}^L) \quad (16)$$

$$p_{rs}^{\beta L} = \frac{1}{2} (p_{rs}^L - u_{rs}^L) \quad (17)$$

Dann schreibt sich Gl. (4)

$$r_L = \frac{1}{(\text{norm})} \sum_r \sum_s (p_{rs}^\alpha p_{rs}^{\alpha L} + p_{rs}^\beta p_{rs}^{\beta L}) \quad (18)$$

$$= \frac{1}{4(\text{norm})} \sum_r \sum_s [(p_{rs} + u_{rs})(p_{rs}^L + u_{rs}^L) + (p_{rs} - u_{rs})(p_{rs}^L - u_{rs}^L)].$$

Wegen $(a + b)(c + d) + (a - b)(c - d)$ erhält man schließlich

$$r_L = \frac{1}{2(\text{norm})} \sum_r \sum_s (p_{rs} p_{rs}^L + u_{rs} u_{rs}^L) \quad (19)$$

oder

$$r_L = \frac{1}{2(\text{norm})} \left[\sum_r \left(q_r q_r^L + \sum_k c_{rk}^2 \sum_{k'} c_{rk'}^L \right) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{r < s} \sum \left(p_{rs} p_{rs}^L + \sum_k c_{rk} c_{sk} \sum_{k'} c_{rk'}^L c_{sk'}^L \right) \right]. \quad (20)$$

Normierung

Der Faktor (norm) kann für alle vorkommenden Fälle geschlossen berechnet werden.

Hierzu setzt man voraus, daß ein beliebiges lokalisiertes Gebiet oder Bruchstück L mit sich selbst übereinstimmt und damit r_L den Wert 1 annehmen muß. Die PO sind dann mit den MO identisch. Unter Wegfall des Index L erhält man dann aus Gl. (4)

$$(\text{norm}) = \sum_r \sum_s \left[\sum_{i_{\text{MO}}}^{z_\alpha} \sum_{j_{\text{MO}}}^{z_\alpha} (c_{ri} c_{si} c_{rj} c_{sj}) + \sum_{i_{\text{MO}}}^{z_\beta} \sum_{j_{\text{MO}}}^{z_\beta} (c_{ri} c_{si} c_{rj} c_{sj}) \right]. \quad (21)$$

Ein Umstellen der Summenzeichen ergibt

$$(\text{norm}) = \sum_{i_{\text{MO}}}^{z_\alpha} \sum_{j_{\text{MO}}}^{z_\alpha} \sum_r c_{ri} c_{rj} \sum_s c_{si} c_{sj} + \sum_{i_{\text{MO}}}^{z_\beta} \sum_{j_{\text{MO}}}^{z_\beta} \sum_r c_{ri} c_{rj} \sum_s c_{si} c_{sj}. \quad (22)$$

Auf Grund der Orthonormierung der MO gilt aber auch

$$\sum_r c_{ri} c_{rj} = \sum_s c_{si} c_{sj} = \delta_{ij}, \quad (23)$$

wobei δ_{ij} das *Kronecker-Symbol* ist. Damit wird Gl. (22) zu

$$(\text{norm}) = \sum_{i_{\text{MO}}}^{z_\alpha} \sum_{j_{\text{MO}}}^{z_\alpha} \delta_{ij} + \sum_{i_{\text{MO}}}^{z_\beta} \sum_{j_{\text{MO}}}^{z_\beta} \delta_{ij} \quad (24)$$

$$(\text{norm}) = z_\alpha + z_\beta \quad (25)$$

$$(\text{norm}) = n \quad (26)$$

wegen (9). Damit ergibt sich der in¹ verwendete Normierungsfaktor, wenn jedes beteiligte Atom ein Elektron und nur ein Elektron zur Besetzung der MO zur Verfügung stellt. Dieser Fall ist der der alternierenden Kohlenwasserstoffe.

Die verallgemeinerte Ladungsdichte \varkappa_L und die verallgemeinerte Bindungsordnung μ_L

Die Aufteilung der zu r_L beitragenden Glieder in Gl. (20) in Anteile, die von den Atomen und solche, die von den Bindungen (auch den formalen zwischen nicht direkt gebundenen Atomen) abzuleiten sind, legt die Aufspaltung von r_L in zwei entsprechende Teile nahe. Wir definieren zu diesem Zweck die verallgemeinerte Ladungsdichte \varkappa_L und die verallgemeinerte Bindungsordnung μ_L :

$$\varkappa_L = \frac{1}{2n} \sum_r \left[q_r q_r^L + \sum_k^u c_{rk}^2 \sum_{k'}^{u'} c_{rk'}^{L2} \right] \quad (27)$$

$$\mu_L = \frac{2}{n} \sum_{r < s} \left[p_{rs} p_{rs}^L + \sum_k^u c_{rk} c_{sk} \sum_{k'}^{u'} c_{rk'}^L c_{sk'}^L \right], \quad (28)$$

so daß

$$r_L = \varkappa_L + \frac{1}{2} \mu_L. \quad (29)$$

Bei den Definitionen (27) und (28) wurde berücksichtigt, daß sich für aus einem Atom bestehende mit einem Elektron besetzte Radikale der radikaloiden Charakter zu q_r ergibt und für eine isolierte Doppelbindung $r-s$ der μ_{rs} -Wert mit dem Doppelbindungsgrad p_{rs} übereinstimmt. In diesen Fällen gilt:

Radikal r : $n = 1$

$$q_r^L = c_{rk}^{L2} = 1$$

$$q_r = cr_k^2$$

$$u' = 1$$

$$\varkappa_{\text{radikaloid}} = \frac{1}{2} (1 q_r + 1 c_{rk}^2) = q_r \quad (30)$$

$$r_{\text{radikaloid}} = \varkappa_{\text{radikaloid}} = q_r$$

isolierte Doppelbindung $r - s$:

$$\begin{aligned} n &= 2 \\ q_1^L &= q_2^L = 1 \\ p_{12}^L &= 1 \\ u' &= 0 \\ \mu_{\text{olefinoid}} &= \frac{2}{2} (1 p_{rs} + 0 \cdot c_{rk} c_{sk}) = p_{rs}. \end{aligned} \quad (31)$$

Anwendung auf alternierende Systeme

In alternierenden Systemen mit voll besetzten Schalen ($u = 0$) gilt dann:

$$\kappa_{L \text{ alt.}} = \frac{1}{2n} \sum_r q_r q_r^L \quad (32)$$

Da außerdem³ alle $q_r^L = 1$ (33)
und

$$\sum_r q_r = n, \quad (34)$$

gilt

$$\kappa_{L \text{ alt.}} = \frac{1}{2n} \sum_r q_r = \frac{1}{2}. \quad (35)$$

Dann wird der relative Charakter nach Gl. (29)

$$r_{L \text{ alt.}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \mu_{L \text{ alt.}} \quad (36)$$

oder

$$\mu_{L \text{ alt.}} = 2 r_{L \text{ alt.}}^{-1} \quad (37)$$

Da wegen $u = 0$ alle „radikalischen“ Glieder in Gl. (28) wegfallen, ist $\mu_{L \text{ alt.}}$ mit dem in¹ definierten ρ_L identisch. Damit bleiben die Aussagen von *Polansky* und *Derflinger*¹ über alternierende Systeme mit geschlossenen Schalen erhalten.

Dies betrifft vor allem die Aussage über die lineare Abhängigkeit von r_L und $\mu_L = \rho_L$ und damit die Berechnung der Charakterogramme. Lediglich im Falle von Radikalen (u und $u' \neq 0$) ergeben sich Ergänzungen. Im speziellen Fall des Allyl-Radikals⁸ erhält man wegen

$$\begin{aligned} q_1^L &= q_2^L = q_3^L = 1 \\ p_{12}^L &= p_{23}^L = 0,5 \sqrt{2} \\ p_{13}^L &= 0 \end{aligned}$$

und der „radikalischen“ Glieder

$$c_{1k'}^L = -c_{3k'}^L = 0,5 \sqrt{2}$$

$$c_{2k'}^L = 0$$

$$c_{1k'}^L \cdot c_{3k'}^L = -0,5,$$

unter der vereinfachenden Annahme, daß im zu untersuchenden Molekül nur der MO k einfach besetzt ist,

$$\kappa_{\text{allyloid}} = \frac{1}{12} [2q_1 + 2q_2 + 2q_3 + c_{1k}^2 + c_{3k}^2] \quad (38)$$

$$\mu_{\text{allyloid}} = \frac{1}{3} [\sqrt{2} (p_{12} + p_{23}) - c_{1k} c_{3k}] \quad (39)$$

$$r_{\text{allyloid}} = \frac{1}{12} [2q_1 + 2q_2 + 2q_3 + 2\sqrt{2} (p_{12} + p_{23}) + (c_{1k} - c_{3k})^2]. \quad (40)$$

Der Fall des Allyl-Kations und des Allyl-Anions können wegen $q_r \stackrel{>}{\approx} 1$ nicht mehr zu den alternierenden Systemen gerechnet werden. Bei ihnen gilt:

$$r_{\text{allyl-kationoid}} = \frac{1}{8} [q_1 + 2q_2 + q_3 + 2\sqrt{2} (p_{12} + p_{23}) + 2p_{13}] \quad (41)$$

$$r_{\text{allyl-anionoid}} = \frac{1}{16} [3q_1 + 2q_2 + 3q_3 + 2\sqrt{2} (p_{12} + p_{23}) - 2p_{13}] \quad (42)$$

Anwendung auf nichtalternierende Systeme

Bei nichtalternierenden Systemen gilt zwar noch Gl. (34). Da aber (mit Ausnahme von Zufällen) allgemein

$$q_r \neq 1 \quad (38)$$

und/oder $q_r^L \neq 1,$ (39)

wird auch $\sum_r q_r q_r^L \neq n.$ (40)

Dann gilt wegen dieser Ungleichungen aber generell

$$\kappa_{L \text{ na.}} \neq \frac{1}{2}. \quad (41)$$

Damit fallen für nichtalternierende Systeme die Gültigkeit von Gl. (36) und (37) weg. Der relative Charakter r_L ist dann auch nicht mehr linear von der verallgemeinerten Bindungsordnung μ_L abhängig. Die Berechnung

von Charakterogrammen nichtalternierender Systeme hat daher generell die aus der verallgemeinerten Ladungsdichte herrührenden Terme zu berücksichtigen.

Das Verhältnis von κ_L zu μ_L

Bei alternierenden Systemen mit geschlossenen Schalen findet man durch die Konstanz von $\kappa_L = 1/2$ eine lineare Abhängigkeit des relativen Charakters r_L von der verallgemeinerten Bindungsordnung $\mu_L = \rho_L$ [Gl. (36)].

Es erhebt sich die Frage, ob bei nichtalternierenden Systemen eine Korrelation zwischen den κ_L - und μ_L -Werten besteht, da dann eine entsprechende Linearität mit anderer Steigung erhalten bliebe. Dies wird im folgenden auf zwei Wegen untersucht. Erstens durch die Betrachtung monocyclischer konjugierter Systeme und zweitens durch den expliziten Vergleich in 5-, 6- und 7gliedrigen Ringen bi- und tricyclischer Systeme.

Monocyclische konjugierte Systeme

Die monocyclischen durchgehend konjugierten Systeme stellen insofern einen Sonderfall dar, als die Besetzung der einzelnen MO mit den Elektronen zu einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronen auf alle Atome führt. Dies gilt nicht nur für alternierende Cyclen. Auch bei ungeradzahligen, nichtalternierenden Cyclen ist eine solche gleichmäßige Elektronenverteilung möglich. Dies zeigt sich z. B. in den Elektronenspinresonanz-Spektren des Cyclopentadienyl- und des Cycloheptatrienyl-Radikals⁹⁻¹¹. Wir wollen daher solche monocyclischen Systeme als „gleichmäßige Systeme“ bezeichnen, seien sie alternierend oder nichtalternierend. Die „gleichmäßigen Systeme“ lassen eine Untersuchung über den Anteil von κ_L und μ_L bei der Berechnung des relativen Charakters r_L zu.

Berechnet man den relativen Charakter eines Moleküls bezogen auf sich selbst, so gilt $r_L = 1$. Außerdem werden alle mit L indizierten Größen mit den entsprechenden nichtindizierten identisch.

Die in Gl. (27) auftretende Summe $\sum_{r \text{ in } L} (q_r^L q_r)$ läßt sich dann als $\sum_r q_r^2$ schreiben. Nach Voraussetzung ist bei den betrachteten „gleichmäßigen“ Systemen die π -Elektronendichte q_r an allen Atomen r gleich und damit von r unabhängig. q nimmt dabei einen konstanten Wert von n/n_A an, wobei n die Zahl der π -Elektronen, n_A die Zahl der Atome im π -Gerüst bedeutet. Die obige Summe läßt sich dann auch $\frac{n}{n_A} \cdot \sum_r^{n_A} q$ schreiben.

Da $\sum_r^{n_A} q = n$, wird die Summe in Gl. (27) zu $\frac{n^2}{n_A}$.

Im Falle des Vorliegens einfach besetzter MO ist folgender Ansatz möglich: Da bei monocyclischen Systemen nur der tiefste und der höchste Energieeigenwert nicht entartet ist, ist das betrachtete einfach besetzte MO ein entartetes. Es ist eine Linearkombination der beiden zugehörigen Eigenfunktionen möglich, die eine gleichmäßige Verteilung des radikalischen Elektrons ergibt (s.⁹⁻¹¹).

Damit gilt

$$|c_{rk}| = \frac{1}{\sqrt{n_A}} \quad (42)$$

Im Falle $u' = u = 1$ gilt dann

$$\sum_r^{n_A} \sum_k^u c_{rk}^2 c_{rk'}^2 = \frac{1}{n_A}. \quad (43)$$

Im Falle $u' = u = 2$ sind die beiden auftretenden Linearkombinationen zueinander orthogonal. Damit gilt

$$\sum_r^{n_A} \sum_k^u \sum_{k'}^{n'} c_{rk}^2 c_{rk'}^2 \delta_{kk'} = \sum_r^{n_A} \sum_k^u c_{rk}^4 = \frac{u \cdot n_A}{n_A^2} = \frac{u}{n_A}. \quad (44)$$

Dann schreibt sich Gl. (27) in diesen Fällen

$$\alpha_L = \frac{1}{2n} \left(\frac{n^2 + u}{n_A} \right). \quad (45)$$

Wegen $r_L = 1$ und Gl. (29) gilt dann

$$\begin{aligned} \mu_L &= 2(1 - \alpha_L) = \frac{2n \cdot n_A - n^2 - u}{n \cdot n_A} = \\ &= 2 - \frac{n^2 + u}{n \cdot n_A} = 2 - \frac{n}{n_A} - \frac{u}{n \cdot n_A}. \end{aligned} \quad (46)$$

Das Verhältnis der verallgemeinerten Ladungsdichte zur verallgemeinerten Bindungsordnung ergibt sich bei monocyclischen Ringen daher zu

$$\frac{\alpha_L}{\mu_L} = \frac{n^2 + u}{2(2n \cdot n_A - n^2 - u)}. \quad (47)$$

Da sich bei Dikationen K^{++} , Kationen K^+ , neutralen Systemen (Kohlenwasserstoffen) KW, Radikalen R^* , Anionen A^- und Dianionen A^{--} die Zahl der Elektronen n als Funktion der Ringgliederzahl n_A ausdrücken läßt, ergibt sich mit

$$\begin{aligned}
 n &= n_A - 2 && \text{bei } K^{++} \\
 n &= n_A - 1 && \text{bei } K^+ \\
 n &= n_A && \text{bei } KW \text{ oder } R^* \\
 n &= n_A + 1 && \text{bei } A^- \\
 n &= n_A + 2 && \text{bei } A^{--}
 \end{aligned} \tag{48}$$

das Verhältnis $\frac{\kappa_L}{\mu_L}$ generell zu

$$\begin{aligned}
 \text{bei } K^{++} & \quad \frac{\kappa_L}{\mu_L} = \frac{n^2 + u}{2n^2 + 4n} < 0,5 \\
 \text{bei } K^+ & \quad \frac{\kappa_L}{\mu_L} = \frac{n^2 + u}{2n^2 + 2n} < 0,5 \\
 \text{bei } KW \text{ oder } R^* & \quad \frac{\kappa_L}{\mu_L} = \frac{n^2 + u}{2n^2} \geq 0,5 \\
 \text{bei } A^- & \quad \frac{\kappa_L}{\mu_L} = \frac{n^2 + u}{2n^2 - 2n} > 0,5 \\
 \text{bei } A^{--} & \quad \frac{\kappa_L}{\mu_L} = \frac{n^2 + u}{2n^2 - 4n} > 0,5 .
 \end{aligned} \tag{49}$$

Es ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Kationen und Anionen.

Laut Voraussetzung ist bei den hier untersuchten Systemen $\tau_L = 1$. Dann gilt aber für den Fall, daß $\kappa_L < 0,5$, wegen Gl. (29) auch $\mu_L > 1$, und das Verhältnis dieser beiden Größen muß dann ebenfalls stets kleiner als 0,5 sein. Dieses Verhältnis soll mit **a** bezeichnet werden.

Im Falle $\kappa_L > 0,5$ ergibt sich analog das Verhältnis größer als 0,5. Es wird mit **b** abgekürzt. Zur Betrachtung über κ_L/μ_L genügt daher die Angabe von κ_L .

In Tab. 1 a sind unter Berücksichtigung der *u*-Terme die allgemeinen Formeln für die verallgemeinerte Ladungsdichte κ_L der monocyclischen „gleichmäßigen“ Ringsysteme mit Hilfe der Laufzahl *k* aufgeführt. Die Glieder mit $n_A = (4k + 2)$ sind dabei die üblichen *Hückel*-Aromaten³.

In Tab. 1 b sind die Verhältnisse κ_L/μ_L für niedriggliedrige Ringe explizit angegeben, wobei in der letzten Zeile die den einzelnen Diagonalen entsprechenden Species aufgeführt wurden.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes bestätigen die Forderung, bei der Berechnung der relativen Charaktere nichtalternierender Systeme die aus den Ladungsdichten herrührenden Terme, zusammengefaßt in der verallgemeinerten Ladungsdichte κ_L , unbedingt zu berücksichtigen.

Tabelle 1a. κ_L in monocyclischen durchgehend konjugierten Systemen

Ring- glieder n_A	Zahl der Elektro- nen n	Zahl der ungepaarten Elektronen u	Species	κ_L	Verhältnis κ_L/μ_L
4k	4k - 2	0	K ⁺⁺	$\frac{2k - 1}{4k}$	a
	4k - 1	1	K ^{++*}	$\frac{8k^2 - 4k + 1}{16k^2 - 4k}$	a
	4k	2	R ^{**}	$\frac{8k^2 + 1}{16k^2}$	b
	4k + 1	1	A ^{-*}	$\frac{8k^2 + 4k + 1}{16k^2 + 4k}$	b
	4k + 2	0	A ⁻⁻	$\frac{2k + 1}{4k}$	b
4k + 1	4k	2	K ^{+++*}	$\frac{8k^2 + 1}{16k^2 + 4k}$	a
	4k + 1	1	R [*]	$\frac{8k^2 + 4k + 1}{16k^2 + 8k + 1}$	b
	4k + 2	0	A ⁻	$\frac{2k + 1}{4k + 1}$	b
4k + 2	4k	2	K ^{++++*}	$\frac{8k^2 + 1}{16k^2 + 8k}$	a
	4k + 1	1	K ^{++*}	$\frac{8k^2 + 4k + 1}{16k^2 + 12k + 2}$	a
	4k + 2	0	KW	1/2	1/2
	4k + 3	1	A ^{-*}	$\frac{8k^2 + 12k + 5}{16k^2 + 20k + 6}$	b
	4(k + 1)	2	A ^{---*}	$\frac{8k^2 + 16k + 9}{16k^2 + 24k + 8}$	b
4k + 3	4k + 2	0	K ⁺	$\frac{2k + 1}{4k + 3}$	a
	4k + 3	1	R [*]	$\frac{8k^2 + 12k + 5}{16k^2 + 24k + 9}$	b
	4(k + 1)	2	A ^{---*}	$\frac{8k^2 + 16k + 9}{16k^2 + 28k + 12}$	b

Tabelle 1b. Das Verhältnis $\frac{\chi_L}{\mu_L}$ bei niedriggliedrigen monocyclischen „gleichmäßigen“ Ringsystemen

Zahl der ungepaarten Elektronen u	0	1	2	1	0	1	2	1	0
Zahl der Elektronen n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zahl der Ringglieder n_A									
3	0,333	0,555	0,750	0,867					
4	0,25	0,416	0,563	0,650	0,750				
5		0,333	0,450	0,520	0,600	0,714			
6			0,375	0,433	0,500	0,595	0,688		
7				0,371	0,429	0,510	0,589	0,651	
8					0,375	0,446	0,516	0,570	0,625
Species						K ⁺⁺	K ⁺	$\frac{KW}{R}$	A ⁻ A ⁻⁻

Explizite Anwendung auf nichtalternierende Systeme

Bei der Untersuchung eines nichtalternierenden Moleküls nach der vorliegenden Methode können einzelne Bereiche L auf die Übereinstimmung ihrer entsprechenden Pars-Orbitale sowohl mit alternierenden als auch mit nichtalternierenden Bruchstücken L geprüft werden. Die unten aufgeführten Formeln sind nicht nur auf nichtalternierende Systeme anwendbar. Sie enthalten den speziellen Fall der alternierenden Systeme, wie z. B. den benzoiden Charakter, mit.

In den meisten Fällen eliminieren sich die in den Gl. (27) und (28) auftretenden „radikalischen“ Terme, da einer der beiden Partner, entweder das zur Diskussion stehende Bruchstück oder das zum Vergleich dienende System, geschlossene Schalen besitzen und damit entweder u oder u' gleich Null ist.

Bei nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen ist vor allem interessant, wie weit Übereinstimmung der 5-, 6- und 7-Ringe mit den aromatischen Systemen des Cyclopentadien-Anions, des Benzols und des Tropylium-Kations vorliegt. Um dabei Wortungetüme wie „Cyclopentadien-Anionoid“ o. ä. zu vermeiden, soll kurz vom C₅⁻-Charakter und vom C₇⁺-Charakter gesprochen werden.

Die relativen Charaktere für Ringbruchstücke berechnen sich zu:

$$r_{C_3^+} = 0,1666 (q_1 + q_2) + 0,3333 (p_{12} + p_{13} + p_{23}) \quad (50)$$

$$r_{C_5^-} = 0,1 \sum_r q_r + 0,1079 \sum p_{ortho} - 0,0412 \sum p_{meta} \quad (51)$$

$$r_{C_6} = 0,0833 \sum_r q_r + 0,1111 \sum p_{ortho} - 0,0555 \sum p_{para} \quad (52)$$

$$r_{C_7^+} = 0,0714 \sum_r q_r + 0,1070 \sum p_{ortho} + 0,264 \sum p_{meta} \\ - 0,0382 \sum p_{para} \quad (53)$$

p_{ortho} sind die Doppelbindungsgrade zwischen benachbarten Atomen (1—2), p_{meta} die zwischen den übernächsten Atomen (1—3) und p_{para} die zwischen den durch 2 Atome getrennten Atomen (1—4).

Es werden 35 verschiedene Systeme untersucht. Die entsprechenden Molekülskelette sind in Abb. 1 angegeben.

Der C_5^- -Charakter

In Tab. 2 sind die κ_L , μ_L und r_L -Werte für die in 23 verschiedenen Systemen vorkommenden Moleküle mit 5-Ring-Struktur aufgeführt. Die q - und p -Werte wurden bei *Heilbronner* und *Straub*⁵, *Coulson* und *Streitwieser*⁶ oder aus eigenen Arbeiten⁷ entnommen.

Der C_6 -Charakter (Benzoider Charakter)

In Tab. 3 sind die κ_L , μ_L und r_L -Werte für die in 31 verschiedenen meist nichtalternierenden Systemen vorkommenden Molekülteile mit 6-Ring-Struktur aufgeführt. Die q - und p -Werte wurden aus den zitierten Quellen übernommen^{5, 6, 7}.

Der C_7^+ -Charakter

In Tab. 4 sind die κ_L , μ_L - und r_L -Werte für die in 20 verschiedenen nichtalternierenden Systemen vorkommenden Molekülteile mit 7-Ring-Struktur aufgeführt. Die q - und p -Werte wurden aus den zitierten Quellen übernommen^{5, 6, 7}.

Diskussion der Ring-Charaktere

Ein Vergleich der Anteile κ_L und μ_L des relativen Charakters r_L der 5-, 6- und 7gliedrigen Ringe in alternierenden und nichtalternierenden Systemen (Tab. 2—4) zeigt, daß der mit den Atompopulationen verknüpfte (κ_{5^-})-Wert in 5-Ringen entsprechend der negativen Partialladung solcher Ringe stets größer als 0,5 ist. Ausnahmen bilden nur Verbindungen, bei denen eine gleichmäßige Aufteilung auf zwei getrennte Ringe wie im

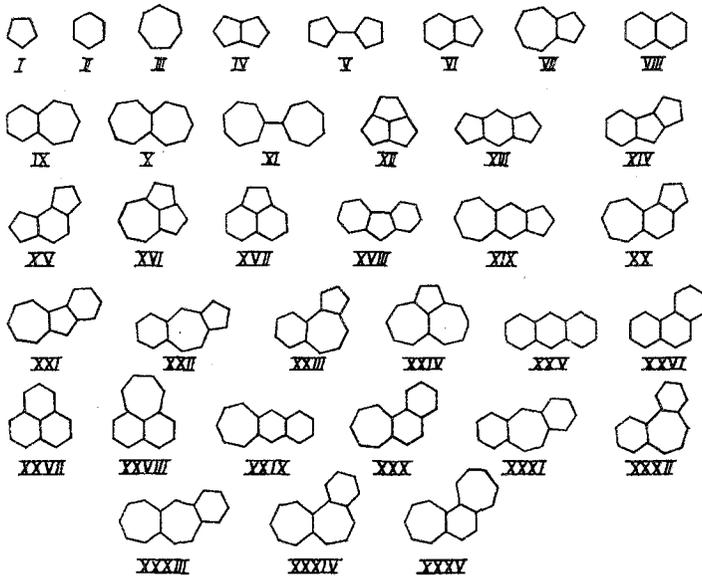


Abb. 1. Molekülskelette der untersuchten Kohlenwasserstoffe

Tabelle 2

Nr.	System	χ_L	μ_L	r_L
I	Cyclopentadien-Anion	0,6000	0,8000	1,0000
IV	Pentalen	0,5198	0,6672	0,8533
VI	Indenyl-Kation	0,4532	0,5741	0,7402
VI	Indenyl-Radikal	0,5172	0,6447	0,8396
VI	Indenyl-Anion	0,5813	0,7153	0,9389
VII	Azulen	0,5447	0,6934	0,8914
V	Fulvalen	0,5000	0,6554	0,8277
XII	Cyclopenta[cd]pentalen	0,5165	0,6075	0,8203
XII	Cyclopenta[cd]pentalen-dianion	0,6054	0,6761	0,9434
XIII	s-Indacen	0,5224	0,6708	0,8578
XIV	Cyclopent[a]inden, Ring außen	0,5329	0,6844	0,8751
	Ring innen	0,5068	0,5716	0,7927
XV	as-Indacen	0,5189	0,6510	0,8444
XVI	Cyclopent[cd]azulen	0,5365	0,6590	0,8660
XVII	Acenaphthylen	0,5316	0,6416	0,8523
XVIII	Fluorenyl-Kation	0,4609	0,5231	0,7224
XVIII	Fluorenyl-Radikal	0,5132	0,5766	0,8015
XVIII	Fluorenyl-Anion	0,5655	0,6301	0,8806
XIX	Cyclohept[f]inden	0,5631	0,6918	0,9093
XX	Cyclohept[e]inden	0,5668	0,7185	0,9261
XXI	Benz[a]azulen	0,5339	0,6135	0,8406
XXII	Benz[f]azulen	0,5435	0,6900	0,8885
XXIII	Benz[e]azulen	0,5486	0,7017	0,8995
XXIV	Cyclopenta[ef]heptalen	0,5359	0,6666	0,8692

Tabelle 3

Nr.	System	χ_L	μ_L	r_L
II	Benzol	0,5000	1,0000	1,0000
VIII	Naphthalin	0,5000	0,9115	0,9558
XXV	Anthracen, Ring außen	0,5000	0,8928	0,9464
	Ring innen	0,5000	0,8395	0,9198
XXVI	Phenanthren, Ring außen	0,5000	0,9277	0,9638
	Ring innen	0,5000	0,8133	0,9067
XXVII	Perinaphthenyl-Kation	0,4722	0,8562	0,9003
XXVII	Perinaphthenyl-Radikal	0,5000	0,8562	0,9281
XXVII	Perinaphthenyl-Anion	0,5278	0,8562	0,9559
VI	Indenyl-Kation	0,4636	0,9023	0,9148
VI	Indenyl-Radikal	0,4978	0,8998	0,9477
VI	Indenyl-Anion	0,5320	0,8972	0,9806
IX	Benzotropylium-Kation	0,4759	0,8999	0,9259
XIII	s-Indacen	0,4979	0,7850	0,8904
XIV	Cyclopent[<i>a</i>]inden	0,4953	0,9229	0,9568
XV	as-Indacen	0,4850	0,7894	0,8798
XVII	Acenaphthylen	0,4984	0,8778	0,9373
XVIII	Fluorenyl-Kation	0,4756	0,9139	0,9326
XVIII	Fluorenyl-Radikal	0,5019	0,9091	0,9564
XVIII	Fluorenyl-Anion	0,5282	0,9042	0,9804
XIX	Cyclohept[<i>f</i>]inden	0,5056	0,7988	0,9050
XX	Cyclohept[<i>e</i>]inden	0,5057	0,7927	0,9020
XXI	Benz[<i>a</i>]azulen	0,5154	0,9099	0,9704
XXII	Benz[<i>f</i>]azulen	0,4879	0,9054	0,9405
XXIII	Benz[<i>e</i>]azulen	0,4894	0,9135	0,9462
XXVIII	Cyclohepta[<i>de</i>]naphthalin	0,5037	0,8756	0,9415
XXIX	[2',3']-Naphthotropylium-Kation ^a			
	Ring außen	0,4917	0,8921	0,9377
	Ring innen	0,4797	0,8262	0,8928
XXX	[1',2']-Naphthotropylium-Kation ^a			
	Ring außen	0,4925	0,9242	0,9546
	Ring innen	0,4775	0,8041	0,8796
XXXI	[1,2; 4,5]-Dibenzotropylium-Kation ^a	0,4772	0,8978	0,9261
XXXII	[1,2; 3,4]-Dibenzotropylium-Kation ^a	0,4795	0,9116	0,9353
XXXIII	Benzo[<i>b</i>]heptalen	0,5046	0,9141	0,9617
XXXIV	Benzo[<i>a</i>]heptalen	0,5020	0,9247	0,9644
XXXV	Benzo[1,2; 3,4]dicyclohepten	0,5124	0,8021	0,9135

^a Veraltete Nomenklatur, wie sie z. B. noch in ⁵ verwendet wird.

Fulvalen V den Wert 0,5 ergibt, oder bei denen durch die nicht völlige Besetzung aller nichtlockernden Energieniveaus wie im Indenyl-Kation VI oder dem Fluorenyl-Kation XVIII Werte um 0,45 auftreten. In 6-Ringen schwanken die (χ_6)-Werte um den für alternierende Systeme konstanten Wert von 0,5 zwischen 0,46 bis 0,53. In 7-Ringen liegen die (χ_{7+})-Werte bis auf wenige Ausnahmen entsprechend der positiven Partialladung solcher Ringe unter 0,5.

Tabelle 4

Nr.	System	α_L	μ_L	r_L
III	Tropylium-Kation	0,4286	1,1429	1,0000
VII	Azulen	0,4720	1,0248	0,9844
IX	Benzotropylium-Kation	0,4396	1,0498	0,9645
XVI	Cyclopent[<i>cd</i>]azulen	0,4731	1,0078	0,9770
X	Heptalen	0,4905	0,9838	0,9824
XI	Heptafulvalen	0,5000	0,9850	0,9925
XIX	Cyclohept[<i>f</i>]inden	0,4552	1,0180	0,9642
XX	Cyclohept[<i>e</i>]inden	0,4519	1,0547	0,9792
XXI	Benz[<i>a</i>]azulen	0,4712	1,0262	0,9843
XXII	Benz[<i>f</i>]azulen	0,4798	0,9356	0,9476
XXIII	Benz[<i>e</i>]azulen	0,4761	0,9386	0,9454
XXIV	Cyclopent[<i>ef</i>]heptalen	0,4848	0,9780	0,9738
XXVIII	Cyclohepta[<i>de</i>]naphthalin	0,4811	0,9598	0,9610
XXIX	[2',3']-Naphthotropylium-Kation ^a	0,4427	1,0281	0,9567
XXX	[1',1']-Naphthotropylium-Kation ^a	0,4399	1,0656	0,9727
XXXI	[1,2; 4,5]-Dibenzotropylium-Kation ^a	0,4506	0,9596	0,9304
XXXII	[1,2; 3,4]-Dibenzotropylium-Kation ^a	0,4478	0,9537	0,9246
XXXIII	Benzo[<i>b</i>]heptalen, Ring außen	0,4864	0,9889	0,9808
	Ring innen	0,4950	0,8853	0,9377
XXXIV	Benzo[<i>a</i>]heptalen, Ring außen	0,4778	1,0114	0,9835
	Ring innen	0,5038	0,8768	0,9422
XXXV	Benzo[1.2; 3,4]dicyclohepten	0,4910	0,9667	0,9743

^a Vgl. ^a bei Tab. 3.

Sieht man bei einem Vergleich der μ -Werte von denen für die „gleichmäßigen“ Ringe (vgl. den vorhergehenden Abschnitt) ab, so liegt μ_5 zwischen 0,52 und 0,72, μ_6 zwischen 0,78 und 0,93 und μ_{7+} zwischen 0,87 und 1,07.

Für „gleichmäßige“ Systeme ergeben sich r_L -Werte von 1. Für 5-Ringe in nichtalternierenden Systemen liegt r_{5-} zwischen 0,79 und 0,94, für 5-Ringe in Kationen um 0,73. Für 6-Ringe liegt r_6 zwischen 0,87 und 0,98, für 7-Ringe ergibt sich r_{7+} zwischen 0,92 und 1.

In den 35 untersuchten Systemen ergeben sich für die einzelnen Ringarten folgende Durchschnittswerte für die relativen Charaktere r_L

C_5 -Charakter	= 0,8616	(in 24 Ringen)
C_6 -Charakter	= 0,9334	(in 35 Ringen)
C_{7+} -Charakter	= 0,9647	(in 22 Ringen).

Demnach lassen sich Ringe mit weniger Atomen leichter „stören“ als die Ringe mit größerer Gliedzahl.

Beim Vergleich der einzelnen Ringe in bi- und tricyclischen Systemen lassen sich weiterhin folgende Regeln festhalten:

1. In tricyclischen Systemen hat von zwei gleichgliedrigen Ringen der außen liegende einen größeren r -Wert als der innere, d. h., der innere Ring wird stärker „gestört“.

2. Mit zunehmender Elektronenzahl bei gleichem Gerüst (Kation \rightarrow Radikal \rightarrow Anion) nehmen die r -Werte für die 5- und 6-Ringe zu.

3. Im allgemeinen sind in der gleichen Verbindung die r -Werte für 7-Ringe größer als die für 6-Ringe.

Mit einer Fehlerausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate kann man lineare Beziehungen zwischen κ_L , μ_L und r_L berechnen.

Für den C_5^- -Charakter ergeben sich die Gleichungen

$$r_{5^-} = -0,0112 + 1,6343 \kappa_{5^-} \text{ bzw. } \kappa_{5^-} = 0,0513 + 0,5603 r_{5^-} \quad (54)$$

und

$$r_{5^-} = 0,2134 + 0,9896 \mu_{5^-} \text{ bzw. } \mu_{5^-} = -0,1022 + 0,8789 r_{5^-} \quad (55)$$

Aus den in Tab. 5 aufgeführten Korrelationskoeffizienten ersieht man, daß diese Funktionen gute wechselseitige Beziehung zwischen r_{5^-} und κ_{5^-} bzw. μ_{5^-} ausdrücken, da ihr Korrelationskoeffizient über 0,9 liegt.

Aus den anderen Werten der Tab. 5 geht jedoch hervor, daß die konstruierten linearen Gleichungen keine gute, oder wie im Falle von κ_6 zu μ_6 und κ_{7^+} zu μ_{7^+} , gar keine Korrelation ergeben. Die erhaltenen Gleichungen sind daher nicht wesentlich und werden nicht aufgeführt.

Tabelle 5. Korrelationskoeffizienten

	κ zu r	μ zu r	κ zu μ
C_5^-	0,9569	0,9326	0,7876
C_6	0,4966	0,8469	-0,0101
C_7^+	0,0113	0,6833	-0,7224

Anwendung auf Heteroverbindungen

Die Gleichungen (27), (28) und (29) lassen sich auf Systeme mit Heteroatomen anwenden. Da bei der Berechnung der Moleküldiagramme bzw. Charge-bond-order-Matrizen jedoch Parameter für die Heteroatome und deren Bindungen wesentlich sind, können zwei prinzipielle Wege gewählt werden.

Erstens kann man Berechnungen vergleichen, bei denen für das zu vergleichende System und das betrachtete Partialsystem die gleichen Parameter verwendet wurden.

Zweitens kann man durch unterschiedliche Parametersätze diese gegebenenfalls miteinander vergleichen und ihre gegenseitige Substituierbarkeit durch den r -Wert quantitativ zum Ausdruck bringen.

Tabelle 6. Charge-bond-order-Matrix des Formamidins

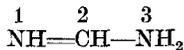
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c}
 1 \quad 2 \quad 3 \\
 \text{H}-\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array} \\
 \hline
 \begin{array}{ccc}
 & 1 & 2 & 3 \\
 \hline
 1 & 1,3403 & 0,8990 & -0,2758 \\
 2 & 0,8990 & 0,7750 & 0,3758 \\
 3 & -0,2758 & 0,3758 & 1,8847
 \end{array}
 \end{array}$$
Tabelle 7. Amidinoi der Charakter r_A von N—C—N-Bruchstücken

Verbindung	Atomfolge	r_A
Formamidrazon	2 3 4	0,9989
	4 3 2	0,8817
Formhydrazidimin	2 3 4	0,9049
	4 3 2	0,9996
Formhydrazidin	2 3 4	0,8911
	4 3 2	0,9992
1 <i>H</i> -1,2,4-Triazol	2 3 4	0,8561
	4 3 2	0,8309
	1 5 4	0,8758
	4 5 1	0,9058
4 <i>H</i> -1,2,4-Triazol	2 3 4	0,9049
	4 3 2	0,8600
1-Amino-1,2,4-triazol	1 5 4	0,8761
	4 5 1	0,8965
	2 3 4	0,8564
	4 3 2	0,8414
3-Amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol	1 5 4	0,9144
	4 5 1	0,8648
	2 3 6	0,9640
	6 3 2	0,8710
	4 3 6	0,9646
4-Amino-1,2,4-triazol	6 3 4	0,9129
	2 3 4	0,8973
	4 3 2	0,8599
	2 3 7	0,9688
3,5-Diamino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol	7 3 2	0,8744
	4 3 7	0,9651
	7 3 4	0,9160
	4 3 2	0,8699
	2 3 7	0,9688

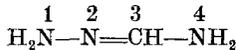
Im folgenden soll nach dem ersten Weg der amidinoide Charakter einiger Stickstoff-Verbindungen untersucht werden.

Als Bezugsgröße dient uns das Formamidin $\text{HN}=\text{CH}-\text{NH}_2$ bzw. dessen nach HMO erhaltene Charge-bond-order-Matrix (Tab. 6).

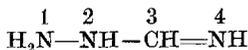
In Tab. 7 sind die amidinoiden Charaktere r_A der einzelnen in den aus Abb. 2 ersichtlichen Verbindungen auftretenden Bruchstücke mit der Atomfolge $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ angegeben*.



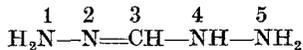
Formamidin



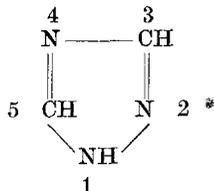
Formamidrazon



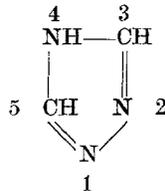
Formhydrazidimin



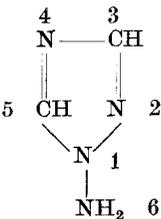
Formhydrazidin



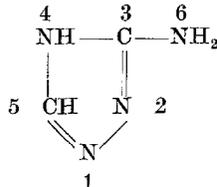
1H-1,2,4-Triazol



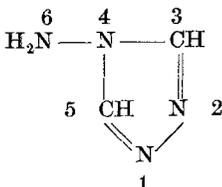
4H-1,2,4-Triazol



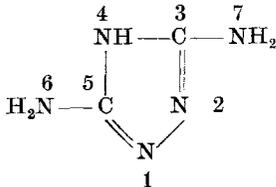
1-Amino-1,2,4-triazol



3-Amino-4H-1,2,4-triazol



4-Amino-1,2,4-triazol



3,5-Diamino-4H-1,2,4-triazol

Abb. 2: Kekulé-Formeln von Formamidinen und Triazolen

* Die HMO-Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Da jedes Bruchstück in der Lagerung abc oder cba betrachtet werden kann, ergeben sich für r_A jeweils zwei unterschiedliche Werte. Bei den einfachen linearen Derivaten des Formamidins liegen die Maximalwerte nur sehr wenig unter 1. Bei den betrachteten Heterocyclen ist die Übereinstimmung nicht mehr so gut.

Die Lage des maximalen amidinoiden Charakters kann nicht aus der *Kekulé*-Formel abgeleitet werden. Im allgemeinen deckt sich zwar die Lage der Doppelbindung in der üblichen Formel des Formamidins mit der einer Doppelbindung im betrachteten System. Am 3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol zeigt sich jedoch, daß die üblicherweise —NH—C—NH_2 geschriebene Gruppierung den maximalen r_A -Wert hat.

Die untersuchte Gruppe von Heterocyclen ist jedoch zu klein, um generelle Schlußfolgerungen zu ziehen.

Es bleibt abzuwarten, ob ein Vergleich lokaloider Charaktere mit der chemischen Reaktionsfähigkeit, wie sie für alternierende Bruchstücke nachgewiesen wurde¹, auch bei Heteroverbindungen Hinweise für den präparativ arbeitenden Chemiker geben kann.

Durch die Berechnung eines generellen Normierungsfaktors und die Aufteilung des relativen Charakters r_L in einen als verallgemeinerte Elektronendichte κ_L und einen als verallgemeinerte Bindungsordnung μ_L bezeichneten Anteil ist die Berechnung lokaloider Charaktere auch für nichtalternierende Systeme möglich. Dabei wird gleichzeitig das Vorliegen radikalischer Elektronen mit berücksichtigt. Alternierende Systeme sind dabei nur als ein spezieller Fall aufzufassen.

Die Untersuchung monocyclischer durchgehend konjugierter, sog. „gleichmäßiger“ Systeme, seien sie alternierend oder nichtalternierend, liefert allgemeine Formeln für κ_L und μ_L . Das Verhältnis κ_L/μ_L liegt dabei bei Kationen stets unter, bei Anionen stets über 0,5.

Die Anwendung auf bi- und tricyclische Systeme zeigt, daß die für alternierende Systeme gültige lineare Abhängigkeit von μ_L und r_L im verallgemeinerten Falle nicht mehr gilt.

Wie aus den r_L -Werten für 5-, 6- und 7-Ringe zu ersehen, ist die Abweichung der weniggliedrigen 5-Ringe vom „gleichmäßigen“ stärker als beim mehrgliedrigen 7-Ring. In tricyclischen Systemen läßt sich außerdem für innen liegende Ringe eine stärkere „Störung“ der „Gleichmäßigkeit“ als für die außen liegenden Ringe angeben. Dies bestätigt die Bildung lokaloider Gebiete auch in nichtalternierenden Systemen.

Die Berechnung des amidinoiden Charakters der Bruchstücke einiger Heteroverbindungen zeigt Anwendungsmöglichkeiten bei dieser Molekülklasse.

Nach der vorliegenden Methode sind auch Vergleiche zwischen den nach verschiedenen Rechenmethoden bzw. bei Verwendung verschiedener Parametersätze erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich möglich.

Die Methode ist nicht nur auf π -Elektronensysteme anwendbar. Alle LCAO-Verfahren, die die Berechnung einer P-Matrix gestatten, erlauben die Betrachtung des relativen Charakters bzw. der lokaloiden Charaktere.

Den Herren Professoren *Polansky*, Wien, und *Derflinger*, Linz, bin ich für fördernde Diskussionen zu herzlichem Dank verpflichtet.

¹ *O. E. Polansky* und *G. Derflinger*, Intern. J. Quantum Chemistry **1**, 379 (1967).

² *E. Clar*, Tetrahedron [London] **5**, 98 (1959); **6**, 355 (1959); **9**, 202 (1960); *E. Clar*, *C. T. Ironside* und *M. Zander*, J. chem. Soc. **1959**, 142; *E. Clar* und *A. McCallum*, Tetrahedron **10**, 171 (1960); *E. Clar* und *M. Zander*, J. chem. Soc. **1958**, 1861.

³ *E. Hückel*, Z. Physik **70**, 204 (1931).

⁴ *D. P. Craig*, J. chem. Soc. **1951**, 3175.

⁵ *E. Heilbronner* und *P. A. Straub*, HMO-Hückel Molecular Orbitals, Springer: Berlin-Heidelberg-New York 1966.

⁶ *C. A. Coulson* und *A. Streitwieser*, Dictionary of π -Electron Calculations, Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-Paris-New York-Frankfurt 1965.

⁷ *G. Rasch*, Wiss. Zeitschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-nat. Reihe **13**, 275 (1964).

⁸ *G. Derflinger*, Privatmitteilung.

⁹ *P. J. Zandstra*, J. chem. Physics **40**, 612 (1964).

¹⁰ *A. Carrington* und *I. C. Smith*, Mol. Physics **7**, 99 (1963).

¹¹ *J. dos Santos Veiga*, Mol. Physics **5**, 639 (1962).