

## Elektronenstruktur und Stabilität kondensierter Kohlenwasserstoffe

Wolfgang Gründler

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
DDR-4020 Halle/Saale, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 17. Februar 1982, Angenommen 16. Oktober 1982)

### *Electron Structures and Stabilities of Fused Hydrocarbons*

The theory of significant electron structures is applied to benzenoid, nonbenzenoid and semibenzenoid condensed hydrocarbons. Stabilization energies are obtained in agreement with SCF MO resonance energies. The weights of the structures enabled to calculate benzene characters and other character indices. *Clar's* postulate of localized benzene-like regions is justified. The structural and energetic properties of semibenzenoid hydrocarbons are derived in a systematic manner.

(*Keywords: Benzene character; Condensed hydrocarbons; Significant electron structures; Stabilization energy*)

### Einleitung

In der Theorie der signifikanten Elektronenstrukturen, welche eine quantenmechanische Formulierung der Mesomerielehre darstellt, werden  $\pi$ -Elektronensysteme durch die Linearkombination von Konfigurationen aus Bindungorbitalen beschrieben, die den mesomeren Grenzstrukturen entsprechen<sup>1,2</sup>. An der Beschreibung des Singulett-Grundzustandes ungesättigter neutraler Kohlenwasserstoffe sind nur die Grenzstrukturen vom *Kekulé*-Typ signifikant beteiligt, andere Strukturen können wegen ihrer wesentlich höheren Energie vernachlässigt werden. Die Wechselwirkung zweier Konfigurationen  $\Phi_i$  und  $\Phi_j$  gleicher Energie,  $H_{ii} = H_{jj}$ , ist dann mit einem Energiegewinn verbunden, wenn die Größe  $V_{ij} = H_{ij} - H_{ii}S_{ij}$  von Null verschieden ist ( $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ ,  $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ ). Auf der Stufe der *Hückel*-Näherungen tragen nur diejenigen Bindungorbitale in  $\Phi_i$  und  $\Phi_j$  zu  $S_{ij}$  und

$V_{ij}$  bei, die in beiden Konfigurationen verschieden sind, und beide Wechselwirkungsgrößen werden mit zunehmender Zahl unterschiedlicher Bindungsorbitale rasch sehr klein. Aus  $S_{ij} = 0$  folgt  $H_{ij} = 0$  und so auch  $V_{ij} = 0$ . Der Energiegewinn bei der Mischung der Konfigurationen ist die Mesomerieenergie,

$$\Delta E = \frac{2 \sum_{(ij)} C_i C_j V_{ij}}{\sum_i C_i^2 + 2 \sum_{(ij)} C_i C_j S_{ij}}. \quad (1)$$

Die Koeffizienten der Konfigurationen, deren Quadrat ein Maß für ihren Anteil an der Beschreibung der Elektronenstruktur des Grundzustandes ist, werden aus dem Gleichungssystem  $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}$  mit der Bedingung  $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$  gewonnen. Die Formeln zur Berechnung von  $H_{ij}$  und  $S_{ij}$  wurden angegeben<sup>2</sup>, ebenso ihre Herleitung<sup>3</sup>.

Im folgenden werden für benzenoide, nichtbenzenoide und semibenzenoide Kohlenwasserstoffe auf der Stufe der *Hückel*-Näherungen die Mesomerieenergie und charakteristische Maßzahlen der Elektronenstruktur ermittelt und mit den experimentellen Befunden sowie mit den Resultaten von  $\pi$ -SCF-MO-Rechnungen verglichen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Benzenoide Kohlenwasserstoffe

#### 1. Näherungsstufen

Für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus kondensierten Sechsringen bestehen, sind die wesentlichen Wechselwirkungen die benzenanalogen (Abb. 1, *B*). Mit der Konvention für die *Hückel*-Parameter  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 1$  ist für sie  $S = 1/16$  und  $V = 3/8$ . Ihnen folgen die Wechselwirkungen vom Naphthalen- und Biphenyl-Typ *C* mit den gleichen Wechselwirkungsgrößen  $S = 1/256$  und  $V = 3/64$ . Schon vernachlässig-

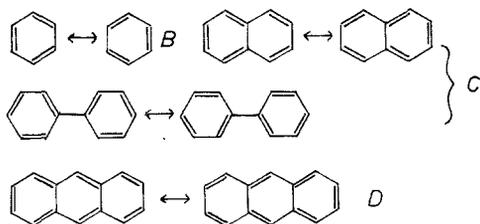


Abb. 1. Typen von Wechselwirkungen

bar sind Wechselwirkungen des Typs  $D$  mit  $S = 1/4096$  und  $V = 9/2048$ .

Auf der einfachsten Näherungsstufe werden nur die benzenanalogen Wechselwirkungen berücksichtigt und allen Strukturen gleiche Gewichte erteilt. Ist  $M$  die Zahl der Strukturen und  $N$  die Zahl der benzenanalogen Wechselwirkungen, so folgt aus Gl. (1)

$$\Delta E_1 = 6N/(8M + N) \quad (\text{Näherung I})^2. \quad (2)$$

Zur Ermittlung von  $M$  und  $N$  ist es nicht erforderlich, die Strukturen einzeln zu betrachten, dafür wurde von uns eine allgemeine Methode angegeben<sup>3,4</sup>.

Für die einzelnen *Kekulé*-Strukturen eines kondensierten Kohlenwasserstoffs kann ein Verknüpfungsschema angegeben werden, das die benzenanalogen Wechselwirkungen zwischen ihnen enthält<sup>2</sup>. Eine Struktur ist umso mehr an der Beschreibung beteiligt, je höher der Grad ihrer Verknüpfung mit anderen Strukturen ist. Das zeigt die Berechnung des entsprechenden Eigenwertgleichungssystems, wobei diese Aufgabe für Strukturen gleicher Energie und für nur eine Art von Wechselwirkungen auf die Diagonalisierung der topologischen Matrix des Verknüpfungsschemas führt. Wenn man jeder Struktur  $i$  eine Verknüpfungszahl  $P_i$  zuordnet, die angibt, mit wieviel anderen Strukturen sie durch benzenanaloge Wechselwirkungen verbunden ist, so gilt genähert  $C_i \sim \sqrt{P_i}$ . Definiert man den Verknüfungsgrad des Schemas als

$$P = \sum_{(ij)} \sqrt{P_i P_j},$$

so ist nach Gl. (1) die Mesomerieenergie

$$\Delta E_2 = 6P/(16N + P) \quad (\text{Näherung II})^3. \quad (3)$$

Für eine gegebene *Kekulé*-Struktur ist  $P_i$  die Zahl der Sechsringe, welche drei Doppelbindungen enthalten. Für die Summe aller Verknüpfungszahlen gilt

$$\sum_i P_i = 2N.$$

Daher ist das Gewicht einer Struktur  $P_i/2N$ . Die so erhaltene Mesomerieenergie  $\Delta E_2$  stimmt mit der aus dem Eigenwertgleichungssystem berechneten fast überein, und die Gewichte unterscheiden sich nur wenig.

Die Näherung II kann verallgemeinert werden. Liegen unterschiedliche Arten der Wechselwirkung zwischen den Strukturen vor, so kann man eine Verknüpfungszahl  $P_i' = \sum_{j \neq i} V_{ij}$  einführen, und die

Näherung  $C_i \sim \sqrt{P_i'}$  ergibt die Mesomerieenergie

$$\Delta E_3 = \frac{2 \sum_{(ij)} \sqrt{P_i' P_j'} V_{ij}}{\sum_i P_i' + 2 \sum_{(i,j)} \sqrt{P_i' P_j'} S_{ij}} \quad (\text{Näherung III}). \quad (4)$$

Für benzenoide Kohlenwasserstoffe werden neben den benzenanalogen Wechselwirkungen diejenigen des Typs *C* einbezogen. Für eine bestimmte *Kekulé*-Struktur ist die Zahl der von ihr ausgehenden Wechselwirkungen dieses Typs durch die Anzahl der intakten, d. h. mit dem Rest der Struktur durch Einfachbindungen verbundenen Naphthalenstrukturen ohne intakten Benzenring sowie durch die Zahl der Paare intakter Benzenringe gegeben.

## 2. Ein Beispiel: Phenanthren

Für Phenanthren können fünf *Kekulé*-Strukturen aufgeschrieben werden (Abb. 2), zwischen denen fünf benzenanaloge Wechselwirkungen existieren. Nach Näherung I ist mit  $M=5$  und  $N=5$   $\Delta E_1 = 2/3 = 0,667$ .

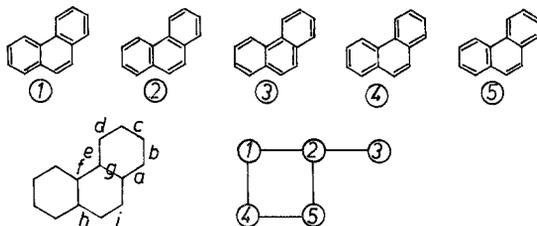


Abb. 2. Grenzstrukturen und Verknüpfungsschema für Phenanthren

Aus den Verknüpfungszahlen  $P_1 = P_4 = P_5 = 2$ ,  $P_2 = 3$  und  $P_3 = 1$  folgt  $P = \sqrt{3} + 2\sqrt{6} + 4 = 10,631$  und nach Näherung II die Mesomerieenergie  $\Delta E_2 = 0,704$ . Aus der Lösung des entsprechenden Eigenwertgleichungssystems erhält man den fast gleichen Wert 0,707.

Wechselwirkungen des Typs *C* kommen bei den Strukturpaaren  $1 \leftrightarrow 3$ ,  $3 \leftrightarrow 5$ ,  $1 \leftrightarrow 5$  und  $2 \leftrightarrow 4$  vor. Die Verknüpfungszahlen der Näherung III sind daher  $P_1' = P_5' = 0,84376$ ,  $P_2' = 1,17188$ ,  $P_3' = 0,46876$  und  $P_4' = 0,79688$ . Aus Gl. (4) ergibt sich die Mesomerieenergie  $\Delta E_3 = 0,759$ .

Die Gewichte der Grenzstrukturen sind a) nach Näherung II, b) aus

dem Eigenwertgleichungssystem ohne höhere Wechselwirkungen und c) nach Näherung III unter Einbeziehung des Wechselwirkungstyps  $C$ :

Struktur	1	2	3	4	5
a)	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2
b)	0,216	0,310	0,068	0,189	0,216
c)	0,205	0,284	0,114	0,193	0,205.

### 3. Die Mesomerieenergie

Für typische benzenoide Systeme, die in Abb. 3 mit ihren Verknüpfungsschemata für benzenanaloge Wechselwirkungen dargestellt sind, enthält Tab. 1 die Mesomerieenergie auf verschiedenen Näherungsstufen in Einheiten des Resonanzintegrals  $\beta$ . Aus der Zahl der Strukturen  $M$  und der Zahl benzenanaloger Wechselwirkungen  $N$  folgt

Tabelle 1. *Mesomerieenergie benzenoider Systeme*

Nr.	(1) $M$	(2) $N$	(3) $P$	(4) $\Delta E_1$ $\beta$	(5) $\Delta E_2$ $\beta$	(6) (ex.)	(7) $\Delta E_3$ $\beta$	(8) eV	(9) $RE$ eV
<b>1</b>	2	1	1	0,353	0,353	(0,353)	0,353	0,92	0,87
<b>2</b>	3	2	2,828	0,462	0,487	(0,487)	0,508	1,32	1,32
<b>3</b>	4	3	4,828	0,514	0,548	(0,551)	0,586	1,53	1,60
<b>4</b>	5	5	10,631	0,667	0,704	(0,707)	0,759	1,97	1,93
<b>5</b>	6	6	13,262	0,667	0,728	(0,736)	0,796	2,07	2,10
<b>6</b>	8	10	26,383	0,811	0,849	(0,860)	0,949	2,47	2,49
<b>7</b>	8	10	26,383	0,811	0,849	(0,860)	0,949	2,47	2,48
<b>8</b>	7	8	19,530	0,750	0,794	(0,804)	0,864	2,25	2,29
<b>9</b>	9	13	39,392	0,918	0,955	(0,959)	1,056	2,75	2,65
<b>10</b>	9	12	33,452	0,857	0,890	(0,901)	1,016	2,64	2,62

$\Delta E_1$ , die Mesomerieenergie in der Näherung I gleicher Gewichte der Strukturen. Aus  $N$  und dem Verknüpfungsgrad  $P$  ergibt sich  $\Delta E_2$ , die Mesomerieenergie in der Näherung II mit gewichteten Strukturen. Zum Vergleich sind die Werte angegeben, die man durch Lösung des Eigenwertgleichungssystems mit benzenanalogen Wechselwirkungen erhält [Spalte (6)]. Die Abweichungen der Näherung II sind geringfügig. Bezieht man in die Wichtung der Strukturen die Wechselwirkungen vom Typ  $C$  ein, so folgt die Mesomerieenergie  $\Delta E_3$ . Aus  $\pi$ -SCF-MO-Rechnungen wurden durch Vergleich mit einem Inkrementen-

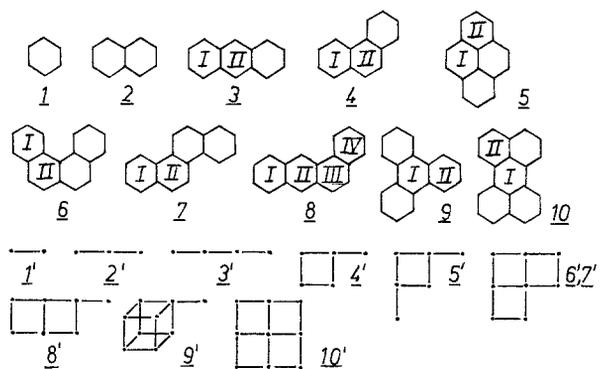
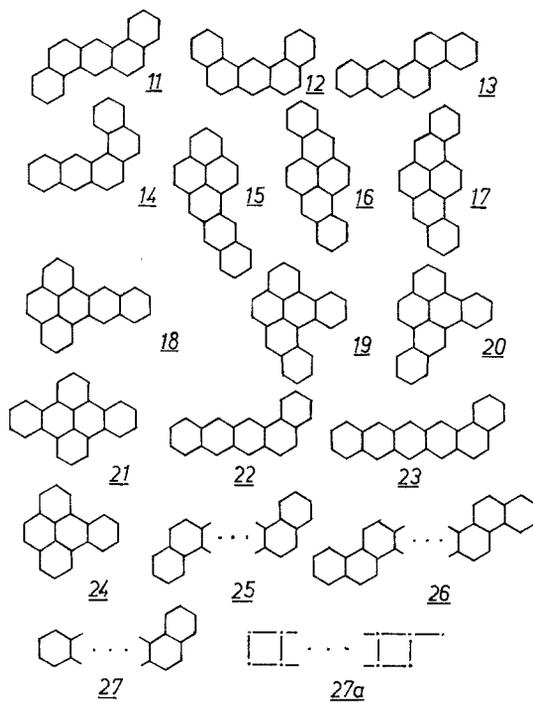


Abb. 3. Benzenoide Systeme und ihre Verknüpfungsschemata

## Schema 1



system Resonanzenergien abgeleitet<sup>6</sup>. Diese stimmen mit den Mesomerieenergien  $\Delta E_3$  weitgehend überein, wenn man  $\beta = -2,6 \text{ eV}$  setzt [siehe Spalten (8), (9)]. Diese gute Übereinstimmung von Energiegrößen, die mit zwei völlig verschiedenen theoretischen Methoden und auf unterschiedlichen Näherungsstufen erhalten wurden, stellt eine Stütze für die Berechnungsweise der Resonanzenergie dar, und sie zeigt, daß eine Beschreibung durch signifikante Elektronenstrukturen auf der Ebene des *Hückel*-Modells einer semiempirischen SCF-MO-Rechnung an die Seite gestellt werden kann.

Stabilitätsabstufungen werden schon mit den Näherungen I oder II richtig erhalten. In Näherung I ergibt sich bei gleichen Werten von  $M$  und  $N$  die gleiche Mesomerieenergie. Dementsprechend findet man für die Systeme **11** und **12** mit  $M = 12$ ,  $N = 18$  die gleiche SCF-MO-Resonanzenergie 2,949 eV sowie für **13** und **14** mit  $M = 11$ ,  $N = 15$  als übereinstimmenden Wert 2,824 eV. Die Systeme **15**–**21** besitzen die gleiche Zahl von 24  $\pi$ -Elektronen und nach einem Inkrementensystem den gleichen additiven Energiebeitrag, und ihre  $\pi$ -SCF-MO-Resonanzenergie<sup>7</sup> zeigt die gleiche Abstufung wie die in Näherung I berechnete Mesomerieenergie.

	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
$M$	12	13	14	16	16	17	20
$N$	16	18	21	26	26	29	38
$\Delta E_1$	0,857	0,885	0,947	1,013	1,013	1,055	1,152
$RE \text{ (eV)}$	2,972	3,006	3,119	3,278	3,283	3,375	3,587.

In dieser Näherung hängt die Mesomerieenergie von  $M$  und  $N$  ab. Für den Befund einer linearen Beziehung<sup>8</sup> zwischen der SCF-MO-Resonanzenergie und  $\log M$  geben unsere Formeln keine Erklärung, man findet lediglich einen grob linearen Zusammenhang<sup>3</sup>  $\log M \sim N/M$ . Bei gleicher Zahl von Strukturen wird die Abstufung der Mesomerieenergie richtig durch die Zahl der benzenanalogen Wechselwirkungen  $N$  bestimmt. Man findet für die Systeme

	<b>22</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>23</b>	<b>13</b>	<b>24</b>
$M$	9	9	9	11	11	11
$N$	11	12	13	14	15	16
$\Delta E_1$	0,795	0,857	0,918	0,824	0,874	0,923
$RE \text{ (eV)}$	2,564	2,619	2,654	2,741	2,824	2,853.

Für viele Reihen benzenoider Kohlenwasserstoffe können  $M$  und  $N$  in allgemeiner Form durch die Zahl kondensierter Ringe  $r$  ausgedrückt

werden<sup>3</sup>. So erhält man z. B. für die Reihen **25** und **26** die Ausdrücke

$$\begin{array}{ll} M = 4r - 8 & \text{bzw.} \quad M = 9r - 33 \\ N = 8r - 22 & \quad \quad N = 21r - 88 \end{array}$$

und in Näherung I die Mesomerieenergie

$$\mathbf{25:} \Delta E_1 = (24r - 66)/(20r - 43) \text{ und}$$

$$\mathbf{26:} \Delta E_1 = (126r - 528)/(93r - 352)$$

mit den Grenzwerten für  $r \rightarrow \infty$   $6/5$  bzw.  $42/31$ . Weitere Beispiele, auch für Reihen mit mehreren Ketten unterschiedlichen Annelierungsgrades, können leicht angegeben werden<sup>3</sup>.

Der in Näherung II auftretende Verknüpfungsgrad  $P$  kann ebenfalls in Abhängigkeit von der Ringzahl angegeben werden, wenn das Bildungsgesetz der Verknüpfungsschemata einer Reihe bekannt ist<sup>3</sup>. Für die Reihe der Phene **27** mit dem allgemeinen Verknüpfungsschema **27a** ist für  $r > 3$   $N = 3r - 4$  und  $P = 9r - 28 + \sqrt{3} + 4\sqrt{6}$ , woraus nach Gl. (3) die Mesomerieenergie  $\Delta E_2$  berechnet werden kann.

Kann das  $\pi$ -Elektronensystem eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs in Teilsysteme zerlegt werden, die in allen Grenzstrukturen nur durch Einfachbindungen miteinander verbunden sind, so läßt sich durch Mitnahme aller Wechselwirkungen zwischen den Strukturen zeigen, daß die Mesomerieenergie als Summe der Mesomerieenergien der Teilsysteme dargestellt werden kann<sup>3</sup>. Da in einem solchen Fall die Zahl der Strukturen des Gesamtsystems das Produkt der Zahl der Strukturen für die Teilsysteme ist<sup>8</sup>, findet man die oben erwähnte logarithmische Beziehung zwischen  $M$  und  $\Delta E$  zumindest für diese Systeme bestätigt.

#### 4. Charakter-Indizes

Aus den Gewichten der Grenzstrukturen können Maßzahlen abgeleitet werden, die den Anteil eines bestimmten Strukturelementes an der Beschreibung und der mit ihm zu verbindenden Eigenschaften am Verhalten des Systems angeben. Ein entsprechender Index wird definiert als die Summe der Gewichte der Grenzstrukturen, die dieses Strukturelement enthalten. In der Näherung I gleicher Gewichte der Strukturen ist ein solcher Index das Verhältnis der Zahl  $M'$  der das betrachtete Strukturelement enthaltenden Strukturen zur Gesamtzahl der Strukturen  $M$ . Der Doppelbindungscharakter  $p_{rs}$  ergibt sich so aus dem Gewicht aller Strukturen, in denen die betrachtete Bindung  $rs$  als Doppelbindung auftritt. In der Näherung gleicher Gewichte wurde diese Maßzahl von *Pauling* verwendet<sup>9</sup>. Von *Herndon* wurde für viele benzenoide Kohlenwasserstoffe gezeigt<sup>10</sup>, daß eine gut erfüllte lineare

Tabelle 2. Doppelbindungscharaktere und Bindungslängen für Phenanthren (vgl. Abb. 2)

$r_s$	$P_{rs}$ :	I	II	III	$R_{rs}(\text{Å})$ :	I	II	III	exp. <sup>11</sup>
<i>a</i>		0,4	0,4	0,398		1,414	1,414	1,414	1,423
<i>b</i>		0,6	0,6	0,603		1,389	1,389	1,389	1,386
<i>c</i>		0,4	0,4	0,398		1,414	1,414	1,414	1,394
<i>d</i>		0,6	0,6	0,603		1,389	1,389	1,389	1,401
<i>e</i>		0,4	0,4	0,398		1,414	1,414	1,414	1,409
<i>f</i>		0,2	0,1	0,114		1,439	1,452	1,450	1,465
<i>g</i> *		0,4	0,5	0,489		1,433	1,421	1,422	1,420
<i>h</i>		0,2	0,1	0,114		1,439	1,452	1,450	1,453
<i>i</i>		0,8	0,9	0,886		1,364	1,352	1,353	1,348

\* Innere Bindung.

Beziehung zwischen dem Doppelbindungscharakter und der Bindungslänge besteht,

$$R_{rs}(\text{Å}) = 1,464 - 0,125 p_{rs}.$$

Wir fanden, daß diese Formel nur für die äußeren C—C-Bindungen eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs brauchbar ist, während für die inneren Bindungen besser gilt<sup>3</sup>

$$R_{rs}(\text{Å}) = 1,483 - 0,125 p_{rs}.$$

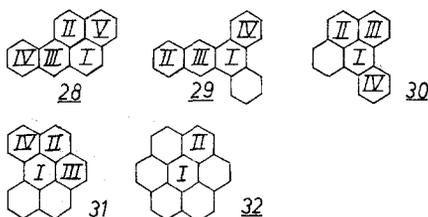
Das Beispiel des Phenanthrens (Tab. 2) zeigt, daß in den Näherungen II und III die Doppelbindungscharaktere einiger Bindungen (*f*, *h*, *i*) stärker differenziert sind. Das spiegelt sich in den experimentell gefundenen Bindungslängen wider<sup>11</sup>, die diese Bindungen in die Nähe von Einfach- bzw. Doppelbindungen verweisen. Die in den Näherungen II und III eintretende Wichtung der Strukturen führt offenbar zu einer verbesserten Wiedergabe der Bindungslängen.

Der Benzencharakter eines Ringes wird definiert als die Summe der Gewichte aller Strukturen, in denen dieser Ring mit drei Doppelbindungen versehen ist und daher als mit dem Rest des Moleküls nur über Einfachbindungen verbunden auftritt. Für die in Abb. 3 enthaltenen Systeme sind die Benzencharaktere in Tab. 3 wiedergegeben. In Näherung I entspricht er einer analogen Maßzahl in der Strukturresonanz-Theorie<sup>5</sup>. Die Wichtung der Strukturen in Näherung II führt zu wesentlich veränderten Benzencharakteren, während die Mitnahme höherer Wechselwirkungen in Näherung III die Benzencharaktere nur

Tabelle 3. Benzencharaktere

Nr.	Ring	Näherung			Lit. <sup>12</sup>	Lit. <sup>14</sup>	Lit. <sup>13</sup>
		I	II	III			
1		1	1	1	0	1	0,3727
2		0,667	0,75	0,735	0,256	0,912	0,3667
3	I	0,5	0,5	0,5	0,326	0,893	0,3655
	II	0,5	0,667	0,654	0,259	0,840	0,3612
4	I	0,8	0,9	0,886	0,180	0,928	0,3678
	II	0,4	0,4	0,398	0,409	0,813	0,3600
5	I	0,333	0,333	0,324	0,526	0,818	0,3607
	II	0,667	0,833	0,815	0,202	0,882	0,3647
6	I	0,75	0,8	0,797			0,3674
	II	0,5	0,55	0,544			0,3613
7	I	0,75	0,8	0,797	0,204	0,923	
	II	0,5	0,55	0,544	0,353	0,832	
8	I	0,571	0,625	0,620	0,297	0,899	0,3659
	II	0,571	0,688	0,676	0,246	0,850	0,3621
	III	0,286	0,25	0,246	0,459	0,793	0,3587
	IV	0,857	0,938	0,930	0,161	0,930	0,3680
9	I	0,222	0,192	0,193	0,497	0,714	0,3530
	II	0,889	0,962	0,954	0,129	0,940	0,3686
10	I	0	0	0	0,470	0,699	0,3524
	II	0,667	0,708	0,705	0,245	0,885	0,3649

## Schema 2



wenig beeinflusst. Der Vergleich mit Benzencharakteren, die nach verschiedenen Vorschriften aus einer MO-Beschreibung berechnet wurden<sup>12-14</sup>, zeigt, daß nur das Abstands/Ähnlichkeitsmaß<sup>14</sup> (siehe auch Lit.<sup>15,16</sup>) mit den hier berechneten Benzencharakteren korrespondiert. Nur mit dieser Maßzahl wird ebenso wie aus signifikanten Elektronenstrukturen in den Näherungen II und III eine Zunahme des Benzencharakters für **3** und ebenso für höhere Acene zur Mitte des Ringsystems hin erhalten. Die großen Unterschiede der Benzencharak-

Tabelle 4. Benzencharaktere in Näherung II

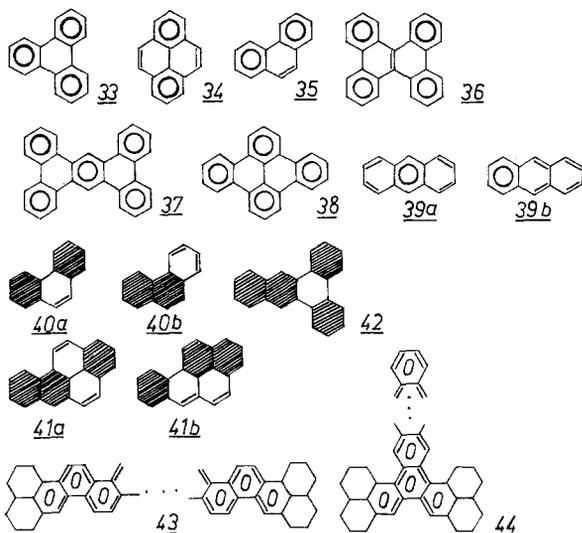
	Benzen- charakter	Abstands/ Ähnlich- keitsmaß <sup>14</sup>		Benzen- charakter	Abstands/ Ähnlich- keitsmaß <sup>14</sup>		
<b>28</b>	I	4/22	0,445	<b>30</b>	I	5/32	0,476
	II	11/22	0,343		II	12/32	0,398
	III	12/22	0,325		III	27/32	0,187
	IV	16/22	0,238		IV	31/32	0,123
	V	17/22	0,209				
<b>29</b>	I	5/41	0,530	<b>31</b>	I	5/42	0,444
	II	27/41	0,277		II	19/42	0,365
	III	28/41	0,251		III	29/42	0,284
	IV	40/41	0,110		IV	34/42	0,198
<b>32</b>	I	10/64	0,393				
	II	37/64	0,315				

tere in einigen Molekülen (**4**, **5**, **9**) werden durch die anderen Maßzahlen<sup>12, 13</sup> nur sehr abgeschwächt wiedergegeben. Aus dem Verknüpfungsschema der Strukturen sind die Benzencharaktere in Näherung II leicht zu erhalten. Für die größeren Moleküle **28**—**32** zeigt der Vergleich der Benzencharaktere in dieser Näherung mit dem Abstands/Ähnlichkeitsmaß<sup>14</sup>, daß beide Maßzahlen auch im Detail zu übereinstimmenden Aussagen führen (Tab. 4).

Aus zahlreichen experimentellen Befunden haben *Clar* und Mitarb. das Konzept der lokalen benzenoiden Gebiete in kondensierten Kohlenwasserstoffen abgeleitet. Danach sind bestimmte Sechsringe in diesen Molekülen als intakte benzenoide Ringe anzusehen, und Kohlenwasserstoffe besonders großer Stabilität bestehen aus einer maximalen Zahl miteinander über Einfachbindungen verknüpfter benzenoider Ringe<sup>17-19</sup>. Die MO-Benzencharaktere rechtfertigen in gewissem Maße dieses Konzept<sup>12</sup>. Bei einer Beschreibung durch signifikante Elektronenstrukturen entspricht den *Clarschen* Formeln eine bestimmte Auswahl von Grenzformeln, die als wesentlich angesehen werden. Wir definieren den *Clar-Index* als die Summe der Gewichte dieser Grenzformeln, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Formeln, die den signifikanten Elektronenstrukturen entsprechen. Für die *Clarschen* Formeln **33**—**38** erhält man in Näherung II aus den zugehörigen Verknüpfungsschemata die *Clar-Indizes*

<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
25/26	10/12	9/10	72/96	168/192	68/76
0,962	0,833	0,9	0,75	0,875	0,895.

## Schema 3



Ein großer Wert des *Clar*-Indexes zeigt an, daß die ausgewählte Menge von Grenzformeln für sich allein schon den Zustand des Elektronensystems gut beschreibt. Daß eine große Zahl zusammen auftretender isolierter benzenoider Ringe auch eine große Zahl energiegünstiger benzenanaloger Wechselwirkungen zwischen den Strukturen bedingt, begründet den von *Clar* postulierten Zusammenhang mit der Stabilität des betrachteten Systems. Den in den Formeln auftretenden fixierten Doppelbindungen entsprechen große Doppelbindungscharaktere (in Näherung II z. B. 0,917 für **34**, 0,75 für **36**). Der *Clar*-Index entspricht dem kleinsten Benzen- oder Doppelbindungscharakter, der in der betrachteten Formel vorkommt. Er gestattet eine Bewertung mehrerer möglicher Formelschemata. Von den beiden Formeln, die danach für Anthracen geschrieben werden könnten (**39 a**, **b**), ist **39 a** mit einem *Clar*-Index von 0,667 in höherem Maße repräsentativ als **39 b** mit 0,5.

Diese Betrachtungsweise kann auf andere Strukturelemente verallgemeinert werden. So erhält man für Phenanthren in gleicher Weise einen Diphenylcharakter von 0,9 (**40 a**) und einen Naphthalencharakter von 0,6 (**40 b**). Alternative Beschreibungen können bewertet werden. Für 3,4-Benzopyren ist die Auffassung **41 a** mit dem Index 0,830 vor **41 b** mit dem Index 0,796 vorzuziehen. 1,2:3,4-Dibenzanthracen **42** ist weitgehend als Kombination eines Naphthalenteiles mit einem Diphenylteil aufzufassen (Indexwert 0,976), und andererseits weist Tetra-

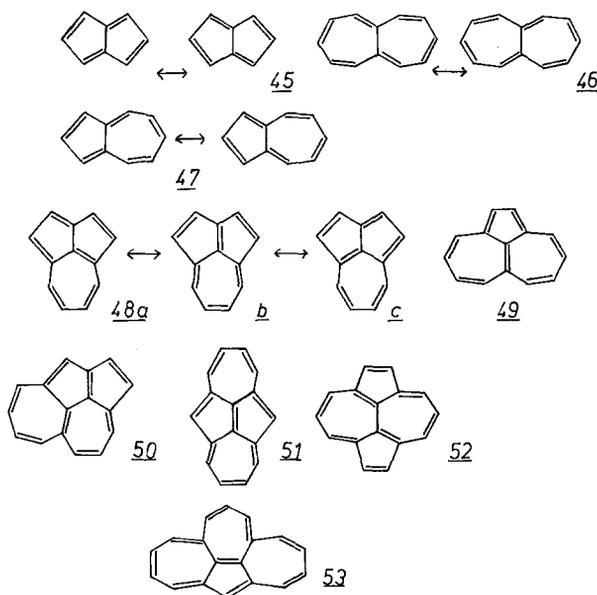
benzanthracen **37** nur einen Anthracencharakter von 0,094 auf. Einige Gruppen kondensierter Kohlenwasserstoffe wie **43** und **44** können nur mit fixierten Doppelbindungen formuliert werden. Für die betroffenen Ringe ist zwangsläufig der Benzencharakter gleich Null.

### Nichtbenzenoide Kohlenwasserstoffe

#### 1. Wechselwirkung der Strukturen

Nichtbenzenoide Kohlenwasserstoffe enthalten Fünf- und/oder Siebenringe, daher treten bei ihrer Beschreibung durch signifikante Elektronenstrukturen neue Wechselwirkungstypen auf. Für die Wechselwirkung zwischen den beiden Strukturen von Pentalen **45** bzw. Heptalen **46** ist  $S = 0$  und damit auch  $V = 0$ , diese Wechselwirkungen stabilisieren das Molekül nicht. Dagegen erhält man als Wechselwirkungsgrößen der beiden Strukturen von Azulen **47**  $S = 1/256$ ,  $V = 5/128$ . Daraus folgt für Azulen die Mesomerieenergie  $\Delta E = 10/257 = 0,0101$  eV. Diese Aussagen über die Mesomerieenergie stimmen mit den SCF-MO-Resonanzenergien von Dewar überein<sup>6</sup>. Dort ergaben sich für Pentalen, Heptalen und Azulen die Werte 0,006, 0,094 bzw. 0,169 eV. Dagegen verhalten sich die Delokalisierungsenergien der HMO-Methode,  $2,46\beta$ ,  $3,62\beta$  bzw.  $3,36\beta$  völlig anders.

Schema 4



Von den Molekülen Naphthalen und Azulen weisen Mesomerieenergien ( $\Delta E = 1,32$  bzw.  $0,10$  eV) und SCF-MO-Resonanzenergien ( $1,32$  bzw.  $0,17$  eV) ersteres als wesentlich stärker stabilisiert aus. Da beide Moleküle über die gleiche Zahl von C—H- und C—C-Bindungen mit gleichem Hybridisierungszustand verfügen, also jedes Additivitätsschema der Bindungsenergien für sie die gleiche Atomisierungsenergie ergibt, entspricht der experimentell gefundene Unterschied der Bildungswärmen aus den Atomen von  $1,42$  eV (Naphthalen:  $\Delta H_a = 90,61$  eV, Azulen:  $\Delta H_a = 89,19$  eV) der Differenz der Mesomerie- bzw. Resonanzenergien. Azulen ist also erheblich weniger durch Mesomerie stabilisiert als Naphthalen. Die HMO-Delokalisierungsenergien von  $3,68\beta$  für Naphthalen und  $3,36\beta$  für Azulen vermögen diesen Unterschied nicht wiederzugeben.

## 2. Stabilität nichtbenzenoider Kohlenwasserstoffe

Höherkondensierte Kohlenwasserstoffe aus Fünf- und Siebenringen, wie Aceazulylen **48**, Aceheptylen **49**, Pentalenoheptalen **50**, Dicyclohepta[cd,gh]pentalen **51**, Azupyren **52** und Azuleno[def]heptalen **53** weisen zwischen ihren Strukturen, wie z. B. **48 a—c**, nur Azulen-analoge energiegünstige Wechselwirkungen auf, die zu relativ kleinen Mesomerieenergien führen (Tab. 5, **48—53**). Die verfügbaren Resonanzenergien aus SCF-MO-Rechnungen<sup>6, 21, 22</sup> sind in der Regel etwas größer

Tabelle 5. Mesomerieenergie nicht- und semibenzenoider Kohlenwasserstoffe

	$\Delta E$ (eV)	$RE$ (eV):	Lit. <sup>21, 22</sup>	Lit. <sup>6, 21</sup>
<b>48</b>	0,14		0,59	0,50
<b>49</b>	0,14		0,59	0,81
<b>50</b>	0,17		0,76	0,60
<b>51</b>	0,20		0,84	0,37
<b>52</b>	0,20		0,91	0,56
<b>53</b>	0,16		0,70	0,20
<b>54</b>	1,32		1,46	1,08; 1,34
<b>55</b>	1,32		1,46	1,12
<b>56</b>	2,24		2,35	1,92; 2,14
<b>57</b>	1,32		1,39	0,77
<b>58</b>	1,32		1,45	0,64
<b>59</b>	1,32		1,52	1,52
<b>60</b>	1,32		1,57	1,00
<b>61</b>	1,32		1,54	1,14
<b>62</b>	1,32		1,57	0,85
<b>63</b>	0		0,41	—0,12

und differieren untereinander sehr. Da ein Vergleich mit experimentellen Atomisierungsenergien für diese Moleküle nicht möglich ist, bleibt dahingestellt, in welcher Weise sich methodische Varianten der SCF-MO-Rechnungen sowie die Berücksichtigung von Ringspannungseffekten auf die mitgeteilten Resonanzenergien auswirken.

### 3. Struktur nichtbenzenoider Kohlenwasserstoffe

Für Azulene unterscheidet sich nach neueren Berechnungen<sup>23</sup> eine Struktur mit Bindungsausgleich energetisch kaum von einer Struktur

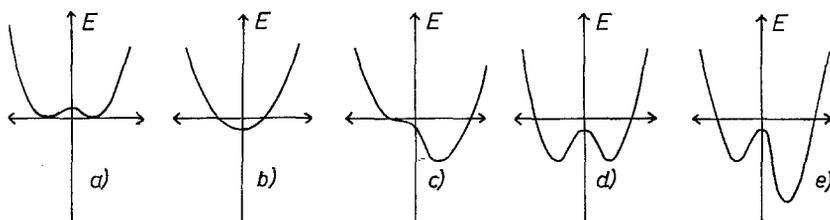


Abb. 4. Qualitative Abhängigkeit der Molekülenergie vom Verzerrungsgrad *a* bei fehlender, *b* bei kleiner Mesomerieenergie, *c* bei einer stabilisierten Anordnung, *d* bei zwei gleichermaßen stabilisierten Anordnungen, *e* bei zwei unterschiedlich stabilisierten Anordnungen

mit alternierenden Bindungslängen. Offenbar genügt eine geringe Mesomerieenergie, vielleicht unterstützt durch die Möglichkeit zur Verringerung der Ringspannung, um die bindungsausgeglichene Struktur etwas zu begünstigen. Für Pentale und Heptale wäre danach höchstens eine geringe Energiebarriere zwischen den beiden Valenztautomeren zu erwarten (Abb. 4 *a, b*).

Ebenso wie für benzenoide Kohlenwasserstoffe ergeben sich auch für die Moleküle **48**–**53** die Doppelbindungscharaktere und damit die Bindungslängen aus dem Gewicht der Strukturen. So spiegelt sich z. B. für Aceazulylen das Überwiegen der Struktur **48 b**, die mit den anderen Strukturen **48 a** und **c** durch Azulen-analoge Wechselwirkungen verbunden ist, in den gemessenen Bindungslängen wider<sup>24</sup>.

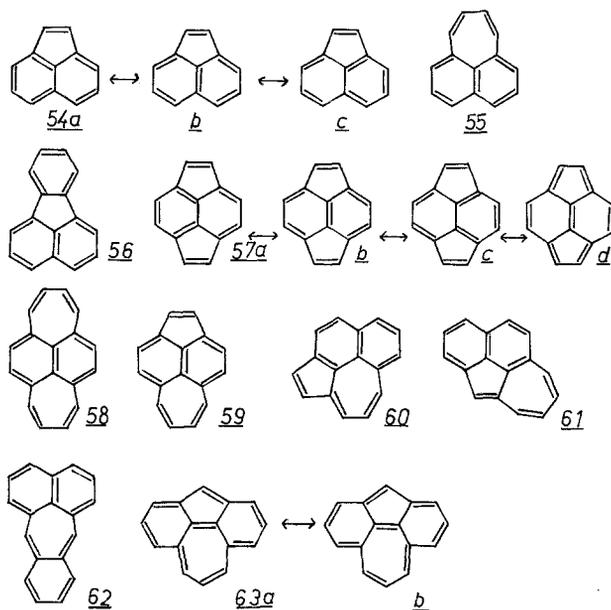
### *Semibenzenoide Kohlenwasserstoffe*

#### 1. Mesomerieenergie semibenzenoider Kohlenwasserstoffe

Semibenzenoide Kohlenwasserstoffe enthalten neben Fünf- und/oder Siebenringen auch kondensierte Sechsringe. Daher können hier ebenso wie in benzenoiden Kohlenwasserstoffen zwischen den Struk-

turen benzenanaloge Wechselwirkungen auftreten, die wegen ihrer Größe für das Gewicht der Strukturen maßgebend sind. Sind nur solche Grenzstrukturen möglich, in denen ein benzenoides Teilsystem durch Einfachbindungen mit dem Rest des Elektronensystems verbunden ist, wie in Acenaphthylen **54 a—c** und Pleiadien **55**, so ist die Mesomerieenergie derjenigen des benzenoiden Teilsystems gleich. In Fluoranthen

Schema 5

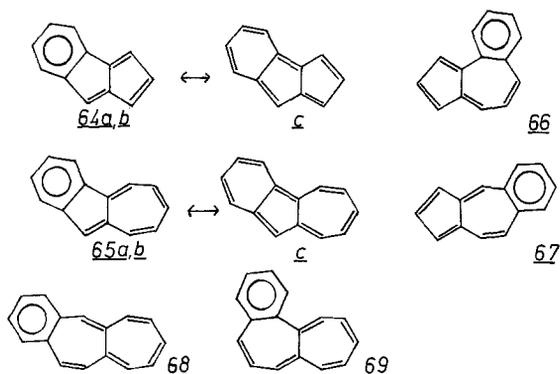


**56** sind zwei benzenoide Teilsysteme durch Einfachbindungen verbunden, und die Mesomerieenergie setzt sich additiv aus den Beiträgen der Teilsysteme zusammen ( $\Delta E = 1,32 + 0,92 = 2,24 \text{ eV}$ ). Für eine weitere Gruppe semibenzenoider Kohlenwasserstoffe, wie Pyracylen **57 a—d**, Dipleiadadien **58**, Acepleiadylen **59**, Naphthazulen **60** und Cycloheptacenaphthylen **61**, gibt es zwar je eine Grenzstruktur, die Doppelbindungen zum benzenoiden Teilsystem enthält, wie z. B. **57 d**, diese Struktur besitzt aber entweder keine (**57, 58**) oder nur eine äußerst geringe Wechselwirkung (**59—61**) mit den drei übrigen Strukturen, die untereinander durch benzenanaloge Wechselwirkungen verbunden sind und daher praktisch ohne Beteiligung jener Struktur den Grundzustand des Moleküls beschreiben. Auch hier ist die Mesomerieenergie diejenige des benzenoiden Teilsystems.

In Benzopleiadien **62** kann nur der Naphthalenteil als benzenoides Teilsystem auftreten, da in dem außerdem vorhandenen Sechsring die Bindungen festgelegt sind; die Mesomerieenergie entspricht der des Naphthalens. In Cycloheptfluoren **63 a, b** ist keiner der beiden Sechsringe imstande, benzenoid aufzutreten, die Wechselwirkung zwischen den beiden Strukturen ist vernachlässigbar gering, und die Mesomerieenergie ist gleich Null. Dieses Molekül erweist sich daher als nicht-benzenoid.

Der Vergleich der Mesomerieenergien für **54—63** (Tab. 5) mit SCF-MO-Resonanzenergien<sup>6,21,22</sup> zeigt, daß diese, wenn auch methodenabhängig differierend, eine gleichartige Aussage ergeben.

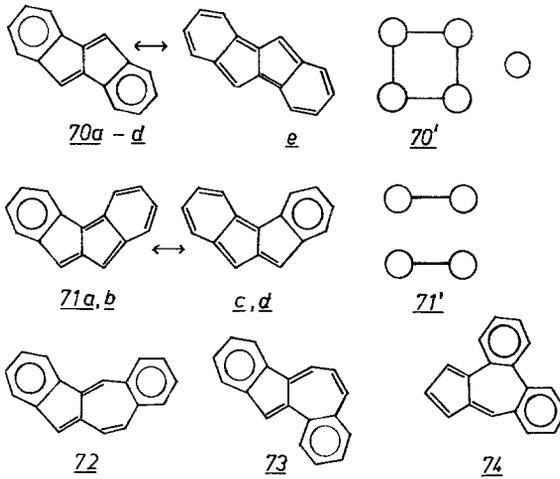
Schema 6



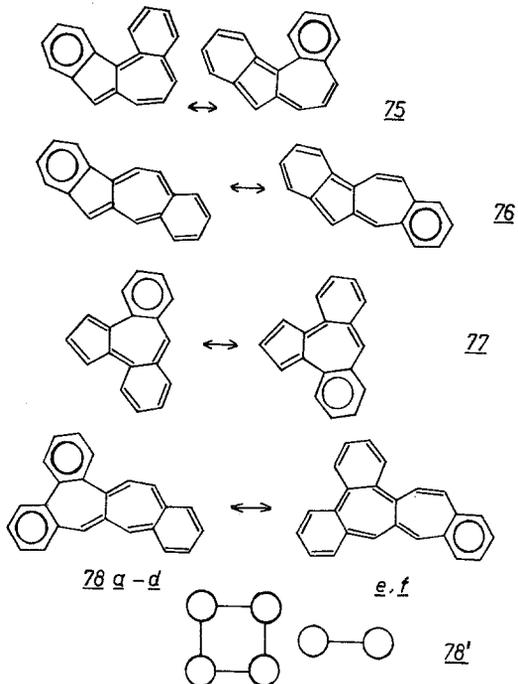
Semibenzenoide Kohlenwasserstoffe, die durch Annelierung eines Sechsringes an ein nichtbenzenoides System entstehen, erfahren eine Stabilitätserhöhung, da der Sechsring stets benzenoid sein wird. Auch hier tragen, wie in Benzpentalen **64** und 1,2-Benzazulen **65** diejenigen Strukturen **a, b**, zwischen denen benzenanalogue Wechselwirkungen möglich sind, ganz überwiegend zur Beschreibung des Grundzustandes bei, während die Grenzstrukturen **c** vernachlässigbar sind. Gleiches trifft für die weiteren Benzazulene **66, 67** und die Benzheptalene **68, 69** zu.

Anders ist die Situation bei dibenzannelierten nichtbenzenoiden Systemen. Für 1,2:4,5-Dibenzpentalen **70** gibt es vier Strukturen **a—d**, die, durch benzenanalogue Wechselwirkungen verbunden, den Grundzustand des Moleküls beschreiben, während die Struktur **c** keine von Null verschiedenen Wechselwirkungen besitzt und an der Beschreibung unbeteiligt bleibt (Verknüpfungsschema 7, **70'**). Dementsprechend ist die Mesomerieenergie bei Mitnahme aller Wechselwirkungen derjenigen

## Schema 7



## Schema 8



von zwei einzelnen Benzenringen gleich. Dagegen gibt es für 1,2:3,4-Dibenzpentalen **71** je zwei durch benzenanaloge Wechselwirkungen verbundene Strukturen **a**, **b** bzw. **c**, **d**, die zu zwei energetisch gleichwertigen, aber miteinander keine Wechselwirkung aufweisenden Beschreibungen führen (Verknüpfungsschema 7, **71'**) und eine Mesomerieenergie bedingen, die der nur eines Benzenringes entspricht. Damit stimmt überein, daß nur **70** dargestellt werden konnte. Auch ganz andersartige theoretische Beschreibungen, wie das Perimetermodell, geben den Stabilitätsunterschied beider Moleküle wieder<sup>25</sup>. Auch die dibenzannelierten Azulene können in zwei analoge Gruppen eingeordnet werden. Die Moleküle **72—74**, für welche nur die wesentlich beteiligten Strukturen angegeben sind, sind im Ausmaß zweier Benzenringe stabilisiert, während es für die Moleküle **75—77** zwei energetisch gleichwertige, praktisch voneinander unabhängige Beschreibungen gibt, die eine Mesomeriestabilisierung einem Benzenring entsprechend aufweisen. Analoges gilt für Dibenzheptalene, auch hier stimmen die Befunde z. B. mit den Aussagen des Perimetermodells überein<sup>25</sup>.

Unter den tribenzannelierten Systemen sind auch solche wie **78**, für die zwei unabhängige Beschreibungen **a—d** bzw. **e**, **f** existieren, die in unterschiedlichem Maße mesomeriestabilisiert sind (Verknüpfungsschema 8, **78'**).

## 2. Struktur semibenzenoider Kohlenwasserstoffe

Semibenzenoide Kohlenwasserstoffe wie **54—61** weisen entsprechend den an der Beschreibung des Grundzustandes beteiligten Strukturen Bindungsfixierung im nichtbenzenoiden Molekülteil auf, während im benzenoiden Teil die Doppelbindungscharaktere denen der entsprechenden benzenoiden Moleküle gleich sind. In Benzopleiadien **62** muß auch der Sechsring Bindungslängenalternierung aufweisen. Für **54**, **56** und **59** führen SCF-MO-Rechnungen mit variablem Resonanzintegral<sup>26</sup> zu analogen Resultaten, die durch experimentelle Strukturuntersuchungen für **54**<sup>27,28</sup> und **59**<sup>29</sup> bestätigt werden.

Monobenzannelierung an einen nichtbenzenoiden Kohlenwasserstoff wie Pentalen, Heptalen oder Azulen führt stets zur Bindungsfixierung im nichtbenzenoiden Teil und zum Bindungsausgleich im benzenoiden Teil des Moleküls (**64—69**). Gleiches trifft für 1,2:4,5-Dibenzpentalen **70** und für die dibenzannelierten Azulene **72—74** zu, auch hier übereinstimmend mit den oben erwähnten SCF-MO-Rechnungen<sup>26,30</sup>. Die Molekülenergie sollte für diese Systeme in Abhängigkeit vom Verzerrungsgrad des nichtbenzenoiden Molekülteiles qualitativ das in Abb. 4c dargestellte Verhalten zeigen. Dabei soll die Verzerrung entweder in Richtung der Bindungsfixierung z. B. in **64 a**, **b**

mit eintretender Stabilisierung oder in Richtung der Struktur **64 c** ohne Stabilisierung erfolgen können, wobei der erste Fall im Grundzustand vorliegt.

Dagegen wird man für die dibenzannelierten Systeme **71** und **75—77** bei einer Verzerrung des nichtbenzenoiden Molekülteiles ein Abb. 4*d* entsprechendes Verhalten der Molekülenergie erwarten. Das ist die für Valenztautomerie typische Situation, und es hängt von der schwer abschätzbaren Höhe der Barriere zwischen den beiden gleichermaßen energiegünstigen Atomanordnungen ab, unter welchen Bedingungen diese Valenztautomerie beobachtbar sein wird. Interessanterweise führt gerade für ein Molekül aus dieser Gruppe, 2,3:4,5-Dibenzazulen **75**, die SCF-MO-Bindungslängenvariation<sup>26</sup> zu einem irregulären Resultat. Unterschiedliche Stabilisierung von Atomanordnungen entsprechend der Alternative **78 a—d** oder **78 e, f** sollte nichtentarteten Valenztautomeren entsprechen (Abb. 4*e*).

### *Schlußfolgerungen*

Es wurde gezeigt, daß auch große kondensierte Kohlenwasserstoffe durch signifikante Elektronenstrukturen beschrieben werden können. Für benzenoide Kohlenwasserstoffe ist die Verknüpfung der Grenzstrukturen durch benzenanaloge Wechselwirkungen der für ihre Stabilität und die Gewichte der Grenzstrukturen entscheidende Faktor. Durch Berücksichtigung der nächsthöheren Wechselwirkungen wird auf der Stufe der *Hückel*-Näherungen für die Mesomerieenergie die gleiche quantitative Güte wie bei semiempirischen SCF-MO-Rechnungen für die Resonanzenergie erreicht. Mit der weitergehenden Näherung gleicher Gewichte der Strukturen werden selbst geringe Stabilitätsunterschiede noch wiedergegeben, und Reihen beliebig großer kondensierter Kohlenwasserstoffe können in allgemeiner Form behandelt werden.

Durch Charakter-Indizes, wie Doppelbindungscharakter und Benzencharakter, kann die Elektronenstruktur analysiert und der Zusammenhang mit der Struktur und dem chemischen Verhalten der Moleküle hergestellt werden. Das Konzept der lokalen benzenoiden Gebiete von *Clar* wird theoretisch begründet und mit dem hier definierten *Clar*-Index quantifiziert. Durch die Berücksichtigung unterschiedlicher Gewichte der Strukturen geht diese Untersuchung über die graphentheoretische Analyse der *Kekulé*-Strukturen<sup>31,32</sup>, deren Bedeutung dort nicht definiert wird, hinaus. Die in jenen<sup>31,32</sup> und auch in anderen Arbeiten<sup>8,33</sup> vorausgesetzte enge Beziehung zwischen Resonanztheorie und HMO-Theorie erweist sich bei den hier vorgelegten quantitativen

Vergleichen als eine äußerliche. Tatsächlich verfügen beide Arten der Beschreibung auf analoger Näherungsstufe über sehr verschiedene Fähigkeit, experimentelle Befunde widerzuspiegeln.

Für nichtbenzenoide Kohlenwasserstoffe werden übereinstimmend mit SCF-MO-Resultaten geringe oder fehlende Mesomerieenergien erhalten. Bei diesen Systemen ist das von einer HMO-Beschreibung abweichende Verhalten besonders offensichtlich. Der energetische Effekt der Benzannelierung in semibenzenoiden Kohlenwasserstoffen und die eintretende Bindungsfixierung können den an der Beschreibung beteiligten Grenzstrukturen unmittelbar entnommen werden. Dabei werden bestimmte Strukturen wegen ihrer fehlenden Wechselwirkung mit anderen Strukturen von der Beschreibung ausgeschlossen. Gewisse Typen semibenzenoider Systeme, für welche energetisch gleichwertige und voneinander unabhängige Sätze von Grenzstrukturen angegeben werden können, werden als Valenztautomere angesehen.

Die Befunde zeigen, daß Struktur- und Stabilitätsaussagen über kondensierte Kohlenwasserstoffe aus einer Beschreibung durch signifikante Elektronenstrukturen zutreffend abgeleitet werden können. Das wird erreicht, indem über die bisherige Mesomerielehre bzw. Resonanztheorie hinaus nicht nur die Grenzstrukturen selbst betrachtet, sondern auch ihre Wechselwirkungen in einer quantenmechanisch begründeten Weise untersucht werden.

### Literatur

- <sup>1</sup> Gründler W., Z. Chem. **18**, 351 (1978).
- <sup>2</sup> Gründler W., Monatsh. Chem. **113**, 15 (1982).
- <sup>3</sup> Gründler W., Wiss. Zeitschr. Univ. Halle **31**, 97 (1982).
- <sup>4</sup> Eine andere Möglichkeit gibt Herndon an<sup>5</sup>, sein Verfahren ist aber nicht eindeutig.
- <sup>5</sup> Herndon W. C., Ellzey M. L., jr., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6631 (1974).
- <sup>6</sup> Dewar M. J. S., de Llano C., J. Amer. Chem. Soc. **91**, 789 (1969).
- <sup>7</sup> Dewar M. J. S., Hashmall J. A., Trinajstić N., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5555 (1970).
- <sup>8</sup> Swinborne-Sheldrake R., Herndon W. C., Gutman I., Tetrahedron Lett. **1975**, 755.
- <sup>9</sup> Pauling L., Die Natur der chemischen Bindung, S. 228. Weinheim: Verlag Chemie. 1976.
- <sup>10</sup> Herndon W. C., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7605 (1974).
- <sup>11</sup> Kay M. I., Okaya Y., Cox D. E., Acta Cryst. Sect. B **27**, 26 (1971).
- <sup>12</sup> Polansky O. E., Derflinger G., Int. J. Quant. Chem. **1**, 379 (1967).
- <sup>13</sup> Randić M., Tetrahedron **30**, 2067 (1974).
- <sup>14</sup> Monev V., Fratev F., Polansky O. E., Mehlhorn A., Tetrahedron **37**, 1187 (1981).
- <sup>15</sup> Fratev F., Polansky O. E., Mehlhorn A., Monev V., J. Mol. Struct. **56**, 245 (1979).

- <sup>16</sup> Fabian J., Mehlhorn A., Fratev F., *Int. J. Quant. Chem.* **17**, 235 (1980).
- <sup>17</sup> Clar E., Zander M., *J. Chem. Soc.* **1958**, 1861.
- <sup>18</sup> Clar E., McCallum A., *Tetrahedron* **10**, 171 (1960).
- <sup>19</sup> Clar E., *The Aromatic Sextet*. London: Wiley. 1972.
- <sup>20</sup> Gründler W., *Z. Chem.* **20**, 391 (1980).
- <sup>21</sup> DasGupta A., DasGupta N. K., *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **33**, 177 (1974).
- <sup>22</sup> Dewar M. J. S., Harget A. J., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 315**, 443 (1970).
- <sup>23</sup> Kollmar H., *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 4832 (1979).
- <sup>24</sup> Lindner J., *J. Chem. Soc.* **B 1970**, 907.
- <sup>25</sup> Wagnière G., *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 281 (1964).
- <sup>26</sup> Vasudevan K., Laidlaw G., *Tetrahedron* **26**, 4953 (1970).
- <sup>27</sup> Mack T. C. W., Trotter J., *Acta Cryst.* **16**, 811 (1963).
- <sup>28</sup> Trotter J., Mack T. C. W., *Acta Cryst.* **16**, 1023 (1963).
- <sup>29</sup> Hanson A. W., *Acta Cryst.* **21**, 97 (1966).
- <sup>30</sup> Dewar M. J. S., Gleicher G. J., *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4503.
- <sup>31</sup> Aida M., Hosoya H., *Tetrahedron* **36**, 1317 (1980).
- <sup>32</sup> Ohkami N., Motoyama A., Yamaguchi T., Hosoya H., *Tetrahedron* **37**, 1113 (1981).
- <sup>33</sup> Gutman I., Trinajstić N., *Chem. Phys. Letters* **17**, 535 (1972).