

Commentationes

Untersuchungen zum Energiespektrum von α, ω -substituierten Polymethinketten

I. α, ω -substituierte Polyene mit gerader Zahl von Methingruppen

N. Tyutyulkov und J. Petkov

Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

O. E. Polansky

Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

J. Fabian

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden

Eingegangen am 4. Oktober 1974

Studies on the Energy Spectrum of α, ω -Substituted Polymethine Chains

I. α, ω -Substituted Polyenes Containing an Even Number of Methine Groups

Taking into account the electron correlation by the method of alternant molecular orbitals the energy spectrum of α, ω -substituted polyenes $X-(CH)_{2n}-X$ with $(2n+2)$ π -electrons has been studied.

In reasonable agreement with values estimated from available experimental spectral data of homologous polyendiones the energy gap for $n \rightarrow \infty$ was found to be in the same order of magnitude as for unsubstituted polyenes. The effect of the bond alternation should be small.

Key words: Substituted polyenes – Polyenes, α, ω -substituted

1. Einleitung

Die Verknüpfung der endständigen Atome linear homonuklearer Moleküle, wie etwa konjugierter Kohlenwasserstoffe, mit Heteroatomen kann zu wesentlichen Änderungen im Energiespektrum und damit in den dielektrischen und optischen Eigenschaften führen. Während die Energie des ersten optischen Übergangs eines Polyens $H_2C-(CH)_{2n}-CH_2$ unendlich großer Gliederzahl ($n \rightarrow \infty$) eine endliche Größe hat (2,25 eV [1] – 2,7 eV [2]), geht die Übergangsenergie für die kationischen Polymethin-cyanine $>N-(CH)_{2n+1}-N<$ mit wachsenden n gegen Null [3].

Nicht ohne weiteres ist die Frage zu beantworten, welche Strukturen mit α, ω -substituierten Polymethinketten der allgemeinen Formel



ein Energiegap aufweisen und welche nicht. Die genannten Strukturen können symmetrisch ($X=Y$) oder nicht-symmetrisch sein ($X \neq Y$) und eine gerade oder ungerade Zahl von Methingruppen m enthalten. Je nach der Natur der End-

gruppen und der π -Elektronenzahl unterscheiden sie sich signifikant in der π -Elektronenverteilung, die im Extremfall „polyenisch“ (ausgeprägte Bindungsalternanz) oder „polymethinisch“ (weitgehender Bindungsausgleich) sein kann (vgl. [4]). Die vorliegende erste Arbeit beschäftigt sich mit den symmetrischen Strukturen $X-(CH)_{2n}-X$ mit $(2n+2)\pi$ -Elektronen, die zu den „polyenischen“ Strukturtypen gehören (vgl. weiter unten).

Vernachlässigt man die Effekte der nichtadiabatischen Wechselwirkung [5] und kollektive Effekte, die bei langen Linearmolekülen unbedeutend sind [5, 6], so wird das Energiespektrum eines substituierten Polyens durch die folgenden Faktoren bestimmt:

a) *Konfiguration der Kerne*, d. h. die Alternanz der Bindungslängen. Bei den unsubstituierten Polyenen ist die Geometrie Komponente [7] des Energiegaps von der Größenordnung $2|\beta_d - \beta_s|$ [8], wobei β_d und β_s die Resonanzintegrale der Doppel- bzw. der Einfachbindung sind.

b) *Elektronenkorrelation*. Die substituierten Polyene sind in der π -Elektronen-Näherung endliche Fermi-Systeme, bei denen wie bei den unsubstituierten Polyenen [7, 9–11], die Coulomb-Wechselwirkungen, d. h. die Effekte der Elektronenkorrelation eine wesentliche Rolle spielen [9].

c) *Ladungseffekt*. Im Gegensatz zu den Polyenen, bei denen die π -Elektronendichte im Molekül gleichmäßig verteilt ist, d. h. die Elektronendichte q_μ an jedem Atom gleich eins ist, wird bei substituierten Polyenen eine ungleichmäßige Alternanz der Elektronendichten an den Atomen beobachtet (vgl. weiter unten). Bei langen Atomketten mit alternierenden Coulomb-Integralen ($\alpha_{2\mu+1} = \alpha_1$, $\alpha_{2\mu} = \alpha_2$, $\mu = 0, 1, 2$) werden die bindenden und die antibindenden MOs in der Hückel-Näherung durch ein Energiegap getrennt, dessen Breite durch den folgenden Ausdruck gegeben [12] ist:

$$\Delta E_\infty = |\alpha_1 - \alpha_2|. \quad (1)$$

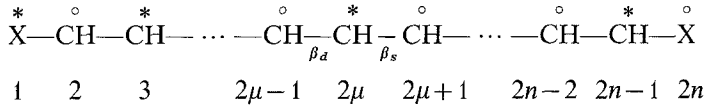
In α, ω -substituierten Polyenen mit großer Elektronenzahl klingt die Ladungsalternanz rasch ab und der Ladungseffekt dürfte hier wesentlich geringer sein als bei Ketten mit alternierenden Coulomb-Integralen [Gl. (1)].

Für unsubstituierte Polyene ist das von Null verschiedene Energiegap für $n \rightarrow \infty$ nach Kuhn [13] und Dewar [14] durch den unter a) genannten geometrischen Faktor bedingt. Dieses Ergebnis wurde durch Berechnungen nach der Methode des Freien Elektrons [15], der Hückel-Methode [8, 16] und anderen Methoden qualitativ bestätigt. Demgegenüber ist aber in [6, 9, 11, 19] gezeigt worden, daß die Hauptursache für das Energiegap in der Elektronenkorrelation zu suchen ist. Ein Energiegap wäre danach auch dann zu erwarten, wenn keine Bindungsalternierung vorliegen würde.

Für die substituierten Polyene $X-(CH)_{2n}-X$ mit $(2n+2)\pi$ -Elektronen ist die Natur des Energiegap bisher nicht untersucht worden. Wahrscheinlich tragen alle drei der oben genannten Faktoren dazu bei. In der vorliegenden Arbeit wird der Beitrag der Elektronenkorrelation abgeschätzt. Da eine Berücksichtigung der Bindungs- und Ladungsalternanz eine analytische Lösung der Gl. (2) unmöglich macht, können diese Effekte nicht in Explizitform untersucht werden. Auf sie wird in einer späteren Arbeit eingegangen.

2. Beschreibung des Verfahrens und Ergebnisse

Die Ausdrücke für die MO-Energien und Koeffizienten für die Polymethinkette



können in der Hückel-Näherung durch die Methode der Differenzgleichungen leicht erhalten werden:

Bezeichnet man mit β_d und β_s die Resonanzintegrale für die Doppel- bzw. Einfachbindung und stellt man die Orbitalkoeffizienten in der Form

$$C_k = A_k \sin(k\mu + \varphi)$$

dar, so erhält man die folgende Beziehung für die MO-Energien:

$$\varepsilon_k = \alpha_C^\circ \pm \sqrt{\beta_s^2 + \beta_d^2 + 2\beta_s\beta_d \cos k}.$$

k und φ kann man aus den Randbedingungen erhalten

$$\begin{aligned} \sin(k + \varphi) [\alpha_X^\circ - \alpha_C^\circ \pm \sqrt{\beta_s^2 + \beta_d^2 + 2\beta_s\beta_d \cos k}] \\ + \beta_{CX} \sin(2k + \varphi) = 0 \\ \sin(2nk + \varphi) [\alpha_X^\circ - \alpha_C^\circ \pm \sqrt{\beta_s^2 + \beta_d^2 + 2\beta_s\beta_d \cos k}] \\ + \beta_{CX} \sin[(2n-1)k + \varphi] = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Für den Fall $\beta_{CX} = \beta_d = \beta_s = \beta$ und $\alpha_X^\circ = \alpha_C^\circ + \beta$ (diese Parameter sind ähnlich den Parametern für O- und N-Atome in der Hückel-Methode) ist die Lösung des Gleichungssystems (2) einfach und ergibt den folgenden Ausdruck für die MO-Energien (vgl. [20]):

$$\varepsilon_k = \alpha_C^\circ + 2\beta \cos(k-1) \frac{\pi}{2n} \quad k = 1, 2, \dots, 2n. \quad (3)$$

Die Numerierung der MOs beginnt beim niedrigsten bindenden MO.

Für die Orbitalkoeffizienten ergibt sich die folgende Gleichung:

$$c_{k\mu} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cos \frac{\pi}{2n} (k-1) \frac{2\mu-1}{2}.$$

Aus (3) ist zu ersehen, daß die MOs bezüglich α_C symmetrisch sind, also „Paar-Eigenschaften“ zeigen. Eine Ausnahme bilden nur die Orbitale $\varepsilon_1 = \alpha_C + 2\beta$ und $\varepsilon_{n+1} = \alpha_C$, deren Orbitalkoeffizienten durch die folgenden Beziehungen

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2n}} \left\{ \sum_{\mu}^* \varphi_{\mu}^* + \sum_{\nu}^{\circ} \varphi_{\nu}^{\circ} \right\}, \quad (4)$$

$$\psi_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{2n}} \left\{ \sum_{\mu}^* \sin \mu \frac{\pi}{2} \varphi_{\mu}^* + \sum_{\nu}^{\circ} \cos \nu \frac{\pi}{2} \varphi_{\nu}^{\circ} \right\} \quad (5)$$

gegeben sind.

Aus den Ausdrücken für die Orbitalkoeffizienten erhält man für die Elektronendichte an den Atomen:

$$q_\mu = 1 + \frac{1}{n} \frac{\cos n\alpha \sin(n-1)\alpha}{\sin \alpha} \quad (6)$$

wobei α definiert ist als

$$\alpha = \frac{\pi}{2n} \frac{2\mu - 1}{2}.$$

Für $n \rightarrow \infty$ resultiert

$$q_\mu = 1 + \frac{2}{\pi(2\mu - 1)} \sin \frac{\pi}{2} (2\mu - 1). \quad (6')$$

Die Bindungsordnungen ergeben sich nach

$$p_{\mu, \mu+1} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \left[\cos \frac{\pi}{2} \mu \sin \frac{n-1}{n} \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sin \frac{\pi}{2n} \mu} + \cos \frac{\pi}{4} \sin \frac{n-1}{n} \frac{\pi}{4} \frac{1}{\sin \frac{\pi}{4n} \mu} \right]. \quad (7)$$

Aus (7) sieht man, daß die Bindungsordnungen eine deutlich ausgeprägte Alternanz zeigen solange n klein ist. Für $n \rightarrow \infty$ gleichen sich die Bindungsordnungen aus und nähern sich dem Wert

$$p_{\mu, \mu+1} = \frac{2}{\pi}.$$

Sie sind also unabhängig von μ .

Aus Gl. (3) folgt, daß die bindenden und antibindenden MOs durch ein Energiegap getrennt sind:

$$\Delta E_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = -2\beta \cos \frac{n+1}{2n} \pi.$$

Seine Breite geht mit wachsenden n gegen null.

Bezeichnet man mit ψ_k und $\psi_{\bar{k}}$ die bindenden bzw. antibindenden MOs, wobei $k = 1, 2, \dots, n$; bzw. $\bar{k} = n+1, n+2, \dots, 2n$ ist (es ist zweckmäßig auch das nichtbindende MO ψ_{n+1} zu der Gesamtheit der antibindenden MOs zu zählen), so kann man die MOs mit dem Spin und β auf folgende Weise aufschreiben:

$$\begin{aligned} \psi_k^{\alpha} &= \sin \theta_k \sum_{\mu}^* c_{k\mu} \varphi_{\mu}^* + \cos \theta_k \sum_{\nu}^{\circ} c_{k\nu} \varphi_{\nu}^{\circ} \\ \psi_{\bar{k}}^{\beta} &= \cos \theta_k \sum_{\mu}^* c_{\bar{k}\mu} \varphi_{\mu} + \sin \theta_k \sum_{\nu}^{\circ} c_{k\nu} \varphi_{\nu}^{\circ}. \end{aligned}$$

Diese Darstellung entspricht der mehrparametrischen Variante der AMO-Methode [21].

In den Arbeiten [22, 23] ist gezeigt worden, daß die AMO-Energien eines alternierenden Systems mit Heteroatomen (die für Orbitale mit dem Spin α und β

gleich sind) durch den Ausdruck

$$\varepsilon_k^\alpha = \varepsilon_k^\beta = f \pm \sqrt{\Delta^2 + (\varepsilon_k - f)^2} \quad (8)$$

gegeben sind, falls die Bedingungen

$$nf = \sum_{\mu}^* (\alpha_{\mu} + \frac{1}{2} q_{\mu} \gamma_{\mu}) = \sum_{\nu}^{\circ} (\alpha_{\nu} + \frac{1}{2} q_{\nu} \gamma_{\nu}) \quad (9)$$

und

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\bar{k}} \quad (10)$$

erfüllt werden.

$\gamma_{\mu(v)}$ – Einzentren-Coulomb-Integrale.

$q_{\mu(v)}$ – π -Elektronenladung des μ -ten (und ν -ten) Atoms.

ε_k – MO-Energien in Einelektronen-Näherung: SCF oder HMO.

Die Korrelationskorrektur Δ kann aus der Gleichung [23]

$$\sum \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + (\varepsilon_k - f)^2}} (\gamma_C + 2d\gamma_X c_{kX}^2) = 2n \quad (11)$$

erhalten werden.

$d\gamma_X$ ist die Differenz aus den Coulomb-Integralen des Kohlenstoff- und X-Atoms:

$$d\gamma_X = \gamma_X - \gamma_C.$$

Da das Molekül symmetrisch ist, wird die Gl. (9) offensichtlich erfüllt. Die Bedingung (10) ist mit der Forderung nach Orthogonalität der Orbitale ψ_k und $\psi_{\bar{k}}$: $\langle \psi_k | \psi_{\bar{k}} \rangle = 0$ verbunden, weil θ_k durch die Beziehung

$$\cos 2\theta_k = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + (\varepsilon_k - f)^2}} = \cos 2\theta_{\bar{k}} = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + (\varepsilon_{\bar{k}} - f)^2}}$$

bestimmt wird.

Obwohl ε_1 ungleich ε_{n+1} ist, bzw. θ_1 ungleich θ_{n+1} , sind ψ_1 und ψ_{n+1} nach den Gl. (4) und (5) orthogonal zueinander.

Werden die Basis-MOs in Hückel-Näherung erhalten, ist die Bedingung (10) in folgender Form darzustellen:

$$f = \sum_{\mu}^* \alpha_{\mu}^{\circ} = \sum_{\nu}^{\circ} \alpha_{\nu}^{\circ}; \quad \begin{aligned} \alpha_{\mu}^{\circ} &= \alpha_{\mu} + \frac{1}{2} q_{\mu} \gamma_{\mu} \\ \alpha_{\nu}^{\circ} &= \alpha_{\nu} + \frac{1}{2} q_{\nu} \gamma_{\nu} \end{aligned}$$

oder

$$f = \alpha_C^{\circ} + \frac{1}{n} (\alpha_X^{\circ} - \alpha_C).$$

Es wurde aber angenommen, daß

$$\alpha_X^{\circ} - \alpha_C = \beta$$

ist. Folglich ergibt sich

$$f = \alpha_C + \frac{1}{n} \beta. \quad (9')$$

In der Näherung von Hubbard [24], die bei der Ableitung der Formel (8) benutzt wurde, fallen die Nichtdiagonalelemente der Energiematrix der Hartree-Fock-

Methode [23, 25]

$$F_{\mu\nu}^{\sigma} = \beta_{\mu\nu} - p_{\mu\nu}^{\sigma} \delta_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}; \quad \sigma \in \alpha, \beta$$

mit den Resonanzintegralen der Hückel-Näherung zusammen.

Aufgrund der Gl. (9') kann der Ausdruck (8) in folgender Weise aufgeschrieben werden:

$$\varepsilon_k = \alpha_C + \frac{1}{n} \pm \sqrt{\Delta^2 + \left(\varepsilon_k - \alpha_C - \frac{\beta}{n} \right)^2}. \quad (8')$$

Wenn $n \rightarrow \infty$ läuft, ist das Energiegap im Spektrum der Einteilchen-Singulett-Anregungen von Null verschieden und hat den Wert

$$\Delta E_{\infty} = 2\Delta = 2\gamma_C \delta.$$

Für $n \rightarrow \infty$ geht der Ausdruck (11) über in:

$$\gamma_C^{-1} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{\gamma_C^2 \delta^2 + 4\beta^2 \cos^2 \varphi}}.$$

Diese Beziehung ist identisch mit einer Gleichung, die von Misurkin und Ovchinnikov erhalten wurde [6]. Verwendet man für β und γ_C die Werte aus [9], so erhält man für δ 0,208 und für den längstwelligen optischen Übergang des substituierten Polyens den gleichen Wert wie für die unsubstituierte Verbindung unendlicher Kettenlänge.

Eine Abschätzung des Effektes der Bindungsalternierung kann aus den in der Einleitung genannten Gründen nur für die unsubstituierten Polyene gegeben werden. Nach Popov ergibt sich als Geometriekorrektur:

$$\Delta E_{\infty} = 2 \sqrt{\delta^2 \gamma^2 + \Delta_{\text{geom.}}^2} = 2 \sqrt{\delta^2 \gamma^2 + |\beta_a - \beta_s|^2}.$$

Nimmt man für die alternierenden Bindungslängen an:

$$R_{C=C} = 1,36 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad R_{C-C} = 1,46 \text{ \AA}$$

und

$$\beta_s = \beta_a \cdot S_s/S_a = -2,4 S_s/S_a = -2,038 \text{ eV}$$

(S sind die Überlappungsintegrale, $Z_C = 3,18$); so erhält man für ΔE_{∞}

$$\Delta E_{\infty} = 2 \sqrt{5,4^2 \delta^2 + 2,4^2 \cdot 0,151^2} = 2,536 \text{ eV}.$$

Hierbei ist δ gleich 0,225. Dieser Wert ergibt sich aus der Bedingung

$$1 = \frac{k}{\pi \sqrt{4\beta_s \beta_a}} F\left(k, \frac{\pi}{2}\right) = \frac{k}{\pi \sqrt{4\beta_s \beta_a}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}}$$

$$k^2 = \frac{4\beta_s \beta_a}{\delta^2 \gamma^2 + (\beta_s + \beta_a)^2}.$$

$F\left(k, \frac{\pi}{2}\right)$ ist das volle elliptische Integral erster Ordnung. Die für die Bindungsalternierung notwendige Korrektur ist danach von der Größenordnung 0,3 eV.

Für das Energiegap der Polyene ergibt sich nach dieser Abschätzung ($\sim 2,5$ eV) ein ähnlicher Wert wie nach MIM-Berechnungen [2] (2,7 eV). Da bei α, ω -

substituierten Polyenen sowohl ein Bindungsalternierungseffekt wie auch ein Ladungseffekt geltend wird, dürfte das zu erwartende Energiegap unendlich langer Ketten zwischen 2,6 und 3,0 eV liegen.

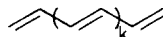
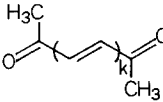
3. Diskussion

Die Berechnungen ergaben, daß das Energiegap für die betrachteten α, ω -substituierten Polyene vergleichbar mit denen der unsubstituierten Verbindungen sein sollte und im wesentlichen durch die Korrelationseffekte bestimmt wird.

Ein experimenteller Wert kann mit Sicherheit weder für die Polyene noch für die als α, ω -substituierten Polyene mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen zu betrachtenden Polyendione angegeben werden. Die längstkettigen Strukturen, deren spektrale Absorptionen bekannt sind, tragen Methylsubstituenten (Tab. 1), die die Übergangsenergie um etwa 0,3 eV erniedrigen dürften.

Hinzu kommt eine bathochrome Verschiebung, die die benzolischen bzw. äthanolischen Lösungen der Polyendione gegenüber den Lösungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zeigen ($\sim 0,1$ eV). Stellt man eine substituenten- und lösungsmittelbedingte Erniedrigung der Übergangsenergie von etwa 0,4 eV in

Tab. 1. Energien der längstwelligsten $\pi\pi^*$ -Singulettübergänge für *all-trans*-Polyene (in aliphatischen Kohlenwasserstoffen) und für *all-trans*-Polyendione (Angaben in eV)

k	1	2	3	4	5	6	8	9	11
	4,82	4,27	3,90	3,60	3,37	3,21	2,95	—	—
	5,34 ^a	4,46 ^b	3,78 ^c 3,88 ^d	3,53 ^e	3,26 ^e	3,05 ^e 2,98 ^f	—	2,57 ^g	2,58 ^h 2,66 ⁱ

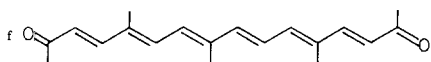
^a In Äthanol [26].

^b In Äthanol [27].

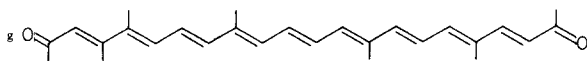
^c In Äthanol [28].

^d In Petroläther [28].

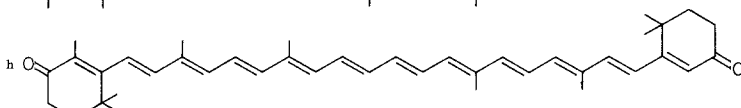
^e In Äthanol [29].



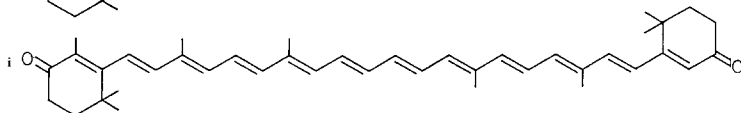
in Benzol [30].



in Benzol [30].



in Benzol [30].



in Petroläther [31].

Rechnung, so lassen die in Tab. 1 angegebenen Spektraldaten den abgeschätzten Energiebereich für das Energiegap bei unendlicher Kettenlänge akzeptabel erscheinen.

Literatur

1. Murrell, J.N.: The theory of the electronic spectra of organic molecules, p. 72. New York: Wiley 1963
2. Merz, J.H., Straub, P.A., Heilbronner, E.: *Chimia (Aarau)* **19**, 302 (1965)
3. König, W.: *Z. Angew. Chem.* **38**, 743, 868 (1925)
4. Fabian, J., Hartmann, H.: *J. Signal AM* (im Druck)
5. Nikitin, E.E.: *Probleme der Quantenchemie* (russ.). (Hrsg.: M.G. Wesselov), p. 100. Leningrad: Universitätsverlag 1963
6. Ovchinnikov, A.A., Ukrainski, I.I., Kwenzel, G.F.: *Usp. Fiz. Nauk.* **108**, 81 (1972)
7. Popov, N.A.: *Zh. Strukt. Khim.* **9**, 873 (1968)
8. Longuet-Higgins, H.C., Salem, L.: *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959)
9. Misurkin, I.A., Ovchinnikov, A.A.: *Teoret. Eksp. Khim.* **3**, 431 (1967)
10. Harris, R.A., Falikov, L.M.: *J. Chem. Phys.* **50**, 4590 (1969); **51**, 5034 (1969)
11. Paldus, J., Čížek, J.: *Phys. Rev. A* **2**, 2268 (1970)
12. Rebane, T.K.: *Probleme der Quantenchemie*, p. 115. (cf. [5])
13. Kuhn, H.: *J. Chem. Phys.* **17**, 1198 (1949)
14. Dewar, M.J.S.: *J. Chem. Soc. (London)* 3544 (1952)
15. Labhart, H.: *J. Chem. Phys.* **27**, 957 (1957)
16. Tsuji, M., Husinaga, S., Hasino, T.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 425 (1960)
17. Ooshika, Y.: *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 1238, 1246 (1957)
18. Coulson, C.A., Dixon, W.T.: *Tetrahedron* **17**, 215 (1962)
19. Popov, N.A.: *Theory of electronic shells of atoms and molecules; Rep. Int. Symp. Vilnius*, p. 183. Vilnius: Minitis 1971
20. Fabian, J., Hartmann, H.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* (im Druck)
21. Löwdin, P.O.: *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955); *Symposium on Molecular Physics (Maruzen, Tokio, 1953)*, 13
de Heer, J.: *J. Chem. Phys.* **37**, 2080 (1962)
Pauncz, R.: *AMO method*. London: Saunders 1967
22. Tyutyulkov, N.: *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie C*, **227**, 949 (1973)
23. Tyutyulkov, N., Petkov, J., Bangov, I.: *Theor. Eksp. Khim.* (im Druck)
24. Hubbard, J.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **276**, 283 (1963)
25. Löwdin, P.O.: *J. Appl. Phys.* **33**, Suppl. 1, 251 (1962)
26. Levisalles, J.: *Bull. Soc. Chim. France* **24**, 997 (1957)
27. Nussbaum, A.L., Mancera, O., Daniels, R., Rosenkranz, G., Djerassi, C.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3263 (1951)
28. Inhoffen, H.H., Bey, G.v.d.: *Liebigs Ann.* **589**, 100 (1953)
29. Jankovskaja, L.A., Kovalev, B.G., Kutscherov, W.F.: *Iszvest. Akad. Nauk* 684 (1965)
30. Warren, C.K., Weedon, B.C.L.: *J. Chem. Soc. (London)* 3972 (1958)
31. Zeller, P., Bader, F., Lindlar, H., Montavon, M., Müller, P., Ruegg, R., Ryser, G., Saucy, G., Schaeren, S.F., Schwieter, U., Stricker, K., Tamm, R., Zürcher, P., Isler, O.: *Helv. Chim. Acta* **42**, 841 (1959)

Prof. Dr. N. Tyutyulkov
Institut für Organische Chemie
der Bulgarischen Akademie der
Wissenschaften
BG-Sofia 13, VR Bulgarien

Prof. O. E. Polansky
Institut für Strahlenchemie
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-433 Mülheim (Ruhr)
Stiftsstraße 34-36
Bundesrepublik Deutschland