

Triacetat. 39 mg Triol wurden in Pyridin-Acetanhydrid unter schwachem Erwärmen acetyliert und das Reaktionsprodukt aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 222,5—223,5°.

Zur Analyse wurde 7 Stunden bei 112° im Vakuum getrocknet.

4,630 mg Subst. gaben 11,74 mg CO<sub>2</sub> und 3,70 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 69,08 H 8,82%

Gef. „ 69,15 „ 8,94%

Die Analysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) von Dr. H. Gysel ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule.

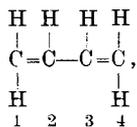
### 103. Lichtabsorption der R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-systeme II.

#### Spektren von Ergosterin, Vitamin D<sub>2</sub>, Dekadien-(2,8), Cholesterin und Isopren

von H. Mohler.

(3. VI. 37).

Dem C-Atom kommen sechs Elektronen zu, wovon zwei der innersten Schale (K-Schale) und vier der zweiten Schale (L-Schale) angehören. Nur die Elektronen der L-Schale beteiligen sich an einer chemischen Bindung. Eine C—C-Bindung kommt nach *E. Hückel* durch  $\sigma$ -Elektronen zustande; bei der C=C-Bindung sind ausserdem noch  $\pi$ -Elektronen beteiligt, die sich durch einen eigenartigen Quantenmechanismus auszeichnen. Ebenso wie die C—C-Bindung wird die C—H-Bindung durch  $\sigma$ -Elektronen hervorgerufen. Ein konjugiertes Doppelbindungssystem, beispielsweise Butadien



besitzt infolgedessen drei  $\sigma$ -C—C-, sechs  $\sigma$ -C—H- und ausserdem zwei Bindungen, die durch vier  $\pi$ -Elektronen zustande gekommen sind<sup>1</sup>).

Das für die  $\pi$ -Bindung in Betracht kommende Elektronenpaar ist gegen äussere Einflüsse nicht abgesättigt, sondern in der Lage, mit anderen Systemen mit  $\pi$ -Valenz durch Resonanz in Koppelungsbeziehung zu treten. Dies ist beispielsweise bei konjugierten Systemen

<sup>1</sup>) *E. Hückel*, Z. El. Ch. **36**, 641 (1930); Z. Phys. **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933). *J. phys. radium* **6**, 347 (1935); s. a. *G. Briegleb*, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart (1937).

der Fall. Im Butadien sind daher die vier  $\pi$ -Elektronen nur bedingt lokalisiert, indem sie in Austauschwechselwirkung miteinander stehen und sich noch an der mittleren C—C-Bindung beteiligen. Man spricht daher von einer „Elektronenwolke“, deren mittlere Ladungsdichte im Beispiel des Butadiens bei C=C und C=C ein Maximum aufweist<sup>1)</sup>. Die  $\pi$ -Elektronen müssen also lockerer gebunden sein als die  $\sigma$ -Elektronen, was auch im spektroskopischen Verhalten zum Ausdruck kommt. Während das keine  $\pi$ -Elektronen aufweisende Äthan  $< 160 \text{ m}\mu$  absorbiert, beginnt die Absorption des Butens, das  $\pi$ -Elektronen besitzt, bereits bei  $\sim 190 \text{ m}\mu$ . Noch weiter nach längeren Wellen wird die Absorption verschoben beim Übergang zum Hepten-(3) oder Diäthyl-methyl-äthylen mit seiner starken Häufung von Alkylgruppen um die C=C-Bindung (Fig. 1). Besonders stark ist jedoch die Verschiebung nach längeren Wellen (kürzeren Frequenzen) in konjugierten Systemen, wie beispielsweise im Butadien (Fig. 1). Liegen die beiden konjugierten Doppelbindungen nicht in offener Kette, sondern im Ring, so wird die Absorption noch mehr nach Rot verschoben, und zwar im Sechsring scheinbar mehr als im Fünfring (Cyclo-pentadien und Ergosterin, Fig. 1). Die bathochrome Wirkung wird in offenen Ketten durch weitere in Konjugation stehende C=C-Bindungen erhöht. Im Dimethyl-hexatrien liegt die langwelligste Bande bei  $\sim 275 \text{ m}\mu$ , im Benzol aber bei  $\sim 270 \text{ m}\mu$ . Ob die Elektronenwolke in Konjugation befindlicher C=C-Bindungen in offener Kette das gleiche Energieniveau aufweist wie im Ring, ist noch nicht abgeklärt<sup>2)</sup>.

Verändert werden die Verhältnisse, wenn die C=C-Bindungen durch eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen voneinander getrennt sind. So absorbiert das kürzlich von *Fr. Fichter* und *Th. Holbro*<sup>3)</sup> isolierte Dekadien-(2,8) wesentlich kurzwelliger als Butadien (Fig. 1). Bemerkenswert ist dabei, dass Dekadien-(2,8) und Cholesterin ziemlich ähnlich absorbieren (Fig. 1). Dies lässt einerseits erkennen, dass die grosse, mit Ausnahme der  $\pi$ -Bindung in der C=C-Gruppe, aus  $\sigma$ -Bindungen bestehende Molekel des Cholesterins trotz mehrerer Ringschlüsse keinen nennenswerten Beitrag zur Absorption liefert (die OH-Gruppe fällt für die Absorption hier ausser Betracht), diese also auf die  $\pi$ -Elektronen lokalisiert ist. Andererseits zeigt Dekadien-(2,8) im Vergleich zu Cholesterin, dass das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit für den Elektronensprung bereits bei einer einzigen C=C-Bindung erreicht ist, daher nicht überschritten, höchstens unterschritten werden kann<sup>2)</sup>. Der Extinktionswert ist maximal von der Grössenordnung  $\log \varepsilon \sim 4$ .

<sup>1)</sup> *G. Briegleb* loc. cit.

<sup>2)</sup> S. a. *G. Scheibe* und *W. Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik Bd. 9 Absch. IV, Leipzig (1936).

<sup>3)</sup> *Helv.* 20, 333 (1937).

Die Absorptionsbanden von Substanzen mit konjugierten C=C-Bindungen können aufgespalten sein. Nach Untersuchungen von *K. W. Hausser, R. Kuhn* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> kommt die Aufspaltung durch Überlagerung der Elektronenanregungsfrequenz mit der Schwingungsfrequenz der C=C-Bindung zustande.

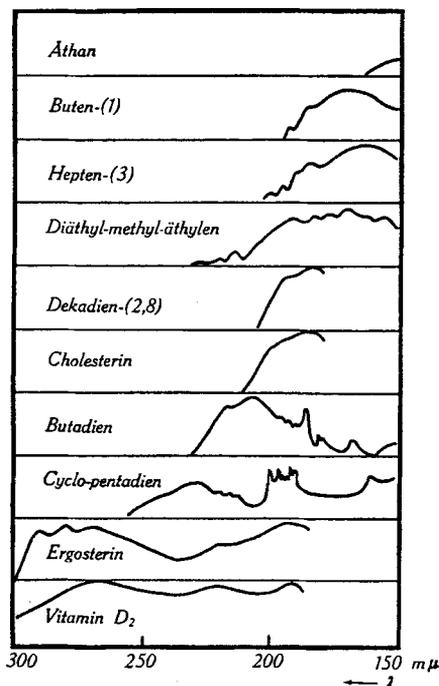


Fig. 1.

Ordinatenmaßstab willkürlich.

Beim Betrachten der Fig. 1, die sich teils aus der Literatur entnommenen Dampfspektren<sup>2)3)</sup> (schematisiert), teils aus Lösungsspektren eigener Messung zusammensetzt, fällt auf, dass bereits im äussersten Ultraviolett, besonders aber im *Schumann*-Gebiet, schon in Verbindungen mit nur einer Doppelbindung eine Reihe weiterer, offenbar mit den  $\pi$ -Elektronen zusammenhängende Absorptionsbanden auftreten. Sehr zahlreich werden die Banden in konjugierten Systemen. Die  $\pi$ -Elektronen müssen also infolge ihrer lockeren Bindung besonders leicht anregbar sein. Die zur Anregung erforderliche Frequenz ist durch die Quantenbeziehung

$$E_2 - E_1 = h \nu$$

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **29**, 363—454 (1935).

<sup>2)</sup> E. P. Carr und H. Stücklen, J. chem. Phys. **4**, 760 (1936).

<sup>3)</sup> G. Scheibe und H. Grieneisen, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 52 (1934).

gegeben. Die Differenz der beiden Energieniveaus  $E_2$  und  $E_1$  ist umso kleiner, je höher das Ausgangsniveau  $E_1$  liegt. Da beim Sprung der  $\pi$ -Elektronen der C=C-Bindung das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit erreicht ist, liegt  $E_1$  umso höher, je niedriger die zur Anregung nötige Frequenz ist. Bei Systemen mit konjugierten Doppelbindungen haben wir nun vorausgesetzt, dass die  $\pi$ -Elektronen in Koppelungsbeziehung stehen, also energetisch zusammenhängen. Daher ist mit dem Wandern des langwelligsten Absorptionsbandes auch eine gleichsinnige Verschiebung der kurzwelligeren Absorptionsgebiete anzunehmen. Ist der Effekt ein bathochromer, so müssen im Schumann-Gebiet auftretende Banden ins kurzwellige Ultraviolett wandern. Diese Überlegungen wurden an Ergosterin, Vitamin D<sub>2</sub> (Calciferol) und Cholesterin überprüft (Fig. 2).

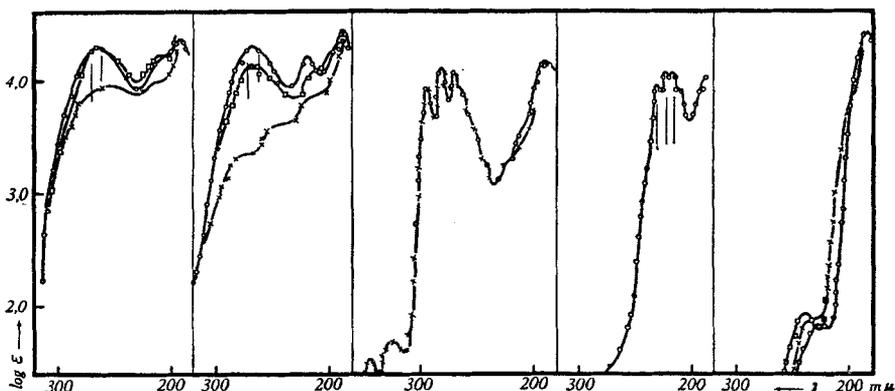


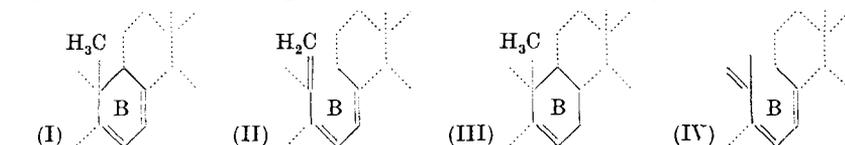
Fig. 2.

Vitamin D<sub>2</sub> (Dr. Wanda A.G.) in Hexan (Merck) in Hexan  
 -○-○- frische Lösung  
 -□-□- 48 Stunden alte Lösung  
 -x-x- 48 Std. alte Lösung, 1 Std. ultraviolett belichtet.

Ergosterin in Hexan  
 -○-○- Ergosterin in Alkohol

Isopren in Hexan<sup>1)</sup> -x-x- Dekadien-(2,8) in Hexan  
 -○-○- Cholesterin in Hexan  
 -□-□- Cholesterin in Alkohol

Der Sitz der Absorption dieser drei Verbindungen liegt nach obigen Überlegungen im B-Kern. Ergosterin (I) besitzt ein R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-system (zwei konjugierte C=C-Gruppen), Vitamin D<sub>2</sub> (II) nach der heute geltenden Formulierung ein R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-system (drei konjugierte C=C-Gruppen), während Cholesterin (III) nur R<sub>1</sub> (eine C=C-Gruppe) aufweist. Die im Ergosterin und Vitamin D<sub>2</sub> in der Seitenkette auftretende isolierte Doppelbindung kann neben den konjugierten Systemen spektroskopisch vernachlässigt werden.



<sup>1)</sup> Die Kurve des Isoprens ist um 0,1 Einheiten zu hoch gezeichnet.

Über die Absorption dieser drei Verbindungen ist bekannt, dass Ergosterin drei Banden bei 270, 281,5 und 293,5  $m\mu^1$ ), Vitamin D<sub>2</sub> dagegen nur ein breites Band bei 265  $m\mu$  aufweist<sup>2)</sup>, während Cholesterin nicht selektiv absorbiert<sup>1)</sup>. Beim Ergosterin und Vitamin D<sub>2</sub> ist die in das leicht zugängliche Ultraviolett verschobene Absorption auf eine Erhöhung des Ausgangsniveaus zurückzuführen, weshalb der Elektronensprung schon bei niedrigeren Frequenzen als beispielsweise im Isopren erfolgt. Mit dieser bathochromen Verschiebung der Absorption müssen Absorptionsbereiche aus dem *Schumann*-Gebiet in den mit der Lösungsspektroskopie noch erfassbaren, bis jetzt nicht weiter untersuchten Spektralbereich hinübergewandert sein. Tatsächlich konnten im Vitamin D<sub>2</sub> und im Ergosterin mit dem früher beschriebenen Verfahren zwei neue Banden festgestellt werden, die bei  $\sim 220$  und  $190 m\mu$  liegen. Im Ergosterin ist die Bande bei  $\sim 220 m\mu$  nur sehr schwach ausgebildet. Die kurzwelligste Bande tritt auch im Cholesterin und Dekadien-(2,8) auf. Der Habitus der stärksten langwelligen Bande zeigt in Isopren, Ergosterin und Vitamin D<sub>2</sub> Ähnlichkeit. Im Ergosterin treten drei deutliche Schwingungsbanden auf, die von Dipolmolekeln (Alkohol) nicht gestört werden. Drei Teilbanden sind, wenn auch weniger stark ausgeprägt, im Isopren zu erkennen. Teilbanden von allerdings nicht ausmessbarer Stärke treten ebenfalls im langwelligsten Absorptionsband des Vitamins D<sub>2</sub> auf (Fig. 2). Auf Grund der Untersuchungen an konjugierten Systemen von *Hausser*, *Kuhn* und Mitarbeitern handelt es sich wohl auch hier um einen Elektronensprung, dem die Schwingungsfrequenz der C=C-Bindung überlagert ist, also um einen grundsätzlich gleichartigen Absorptionsakt.

Beim Vitamin D<sub>2</sub> ist auffällig, dass es trotz der drei in Konjugation stehenden Doppelbindungen wesentlich kurzwelliger absorbiert als Ergosterin mit nur zwei Doppelbindungen. Zugunsten der heute üblichen Formulierung des Vitamins D<sub>2</sub> kann auf den Umstand hingewiesen werden, dass noch nicht abgeklärt ist, ob die Elektronenwolke eines konjugierten C=C-systems hinsichtlich des Energieniveaus ohne weiteres mit einem Ringsystem verglichen werden kann. Ungünstiger werden die Verhältnisse, wenn Tachysterin (IV) in die Betrachtungen einbezogen wird. Tachysterin wird ebenfalls mit drei konjugierten Doppelbindungen formuliert, zeigt aber ein hohes Maximum bei 280  $m\mu$  und weitere Banden bei 268 und 294  $m\mu^3$ ), während Vitamin D<sub>2</sub> trotz des grundsätzlich gleichartigen chromophoren Systems bei 265  $m\mu$  absorbiert. Eine gewisse Differenzierung

<sup>1)</sup> J. M. Heilbron, R. A. Morton und W. A. Sexton, Soc. 1928, 47.

<sup>2)</sup> Z. B. H. Lettré und H. H. Inhoffen, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Stuttgart (1936), s. a. L. Fuchs, Pharm. Presse 1933, Heft Juli, Aug.—Sept.

<sup>3)</sup> H. Lettré und H. H. Inhoffen loc. cit.

