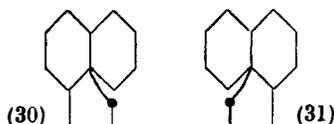


et (31), on obtient deux séries canoniques I. Cela tient au fait que, comme on l'a vu plus haut, on obtient des formules différentes en suivant le contour de la molécule dans le sens des aiguilles d'une



montre ou dans le sens inverse. Toutefois, cela ne change rien au poids des différentes classes de formules, les formules dérivant de (30) étant ou symétriques de celles dérivant de (31) ou identiques.

Le présent travail n'a pu être effectué que grâce à la générosité de la *Fondation pour bourses de chimie* et à la bienveillante hospitalité que Monsieur le professeur *Ch. Haenny* m'a accordée dans son laboratoire. Je tiens à redire, ici aussi, à la Fondation et à Monsieur le professeur *Haenny* ma vive reconnaissance. Je remercie aussi Monsieur le professeur *R. Daudel* de ses critiques et de ses conseils.

#### RÉSUMÉ.

Une série canonique raisonnable, c'est-à-dire ayant le plus grand nombre possible de formules peu excitées, a pu être établie dans le cas de l'acenaphtylène, produit possédant un C appartenant à trois cycles. La résolution des équations homogènes conduit à des valeurs qui diffèrent de celles trouvées antérieurement. La valeur de l'énergie de résonance, par contre, est en bon accord avec la règle de *Pauling*.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Lausanne.

### 236. Interne Valenzkoordinaten organischer Molekeln

von Hs. H. Günthard, T. Gäumann und E. Heilbronner.

(3. VI. 49.)

1. Für die Aufstellung der Säkularmatrix zur Berechnung der Normalschwingungen beliebiger Molekeln ist von *Wilson* eine besonders übersichtliche Methode entwickelt worden<sup>1)</sup>. Sie besteht im wesentlichen in der Ausführung der folgenden zwei Schritte<sup>2)</sup>:

a) An Stelle der  $3N$  cartesischen Verschiebungskoordinaten  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ) einer aus  $N$  Atomen bestehenden Molekel werden interne Verschiebungskoordinaten  $R_k$  eingeführt. Es existieren im allgemeinen Fall  $3N - 6$  solcher interner Koordinaten. Dabei gilt:

$$R_k = \sum_{i=1}^{3N-6} B_{ki} x_i. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> *E. B. Wilson jr.*, *J. Chem. Physics* **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

<sup>2)</sup> Für nähere Angaben sei auf die Originalliteratur verwiesen.

Die  $3N-6$  Beziehungen der Form (1) können als Matrixgleichung geschrieben werden:

$$(R_k) = (B_{ki}) (x_i). \quad (2)$$

Die Matrix  $(B_{ki})$  der Gleichung (2) hat die Dimension  $3N-6 \cdot 3N$ . Sie kann durch eine sechszeilige Untermatrix, welche die *Sayvetz*-Bedingungen<sup>1)</sup> darstellt, auf eine Matrix der Dimension  $3N \cdot 3N$  ergänzt werden, die eine Reziproke besitzt. Ferner lässt sich  $(B_{ki})$  so in eine Matrix der Dimension  $3N-6 \cdot N$  umwandeln, dass deren Elemente die Zeilenvektoren  $s_{kt}$  sind.

$$\begin{matrix} (B_{ki}) & = & (s_{kt}) \\ 3N-6 \cdot 3N & & 3N-6 \cdot N \end{matrix} \quad (3)$$

Der Index  $k$  bezieht sich dabei auf die innere Koordinate  $R_k$ , der Index  $t$  auf das an der Bildung von  $R_k$  beteiligte Atom  $t$ .

b) Die kinetische Energie  $T$  lässt sich durch folgende Matrixgleichung als Funktion der Geschwindigkeiten  $\dot{R}_k$  ausdrücken<sup>2)</sup>:

$$2T = (\ddot{R}_k) (G_{kk'})^{-1} (\dot{R}_k). \quad (4)$$

Wie *Wilson* zeigte<sup>3)</sup>, besteht für die Matrix  $(G_{kk'})$  folgende Beziehung:

$$(G_{kk'}) = \left( \sum_{t=1}^N \mu_t s_{kt} s_{k't} \right), \quad (5)$$

worin  $\mu_t$  die reziproke Masse des Atoms  $t$  darstellt. Analog der kinetischen Energie  $T$  wird die potentielle Energie  $V$  definiert:

$$2V = (\ddot{R}_k) (F_{kk'}) (R_k). \quad (6)$$

$F$  ist die Matrix der Kraftkonstanten. Für die Säkulargleichung erhält man die bekannte Form:

$$|(F_{kk'}) - \lambda (G_{kk'})^{-1}| = 0, \quad (7)$$

worin  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$  ist.  $\nu$  stellt die Vibrationsfrequenz dar. Für die Vektoren  $s_{kt}$  der Formeln (3) und (5) lassen sich allgemeine Ausdrücke angeben, wenn man für die potentielle Energie einer Molekel bestimmte Koordinaten (Valenzkoordinaten) so einführt, dass die resultierenden Kraftkonstanten sinnvoll werden.

2. In der vorliegenden Arbeit werden die Vektoren  $s_{kt}$  für eine Reihe von Valenzkoordinaten berechnet. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Deformationen beliebiger, keine Ringe enthaltender, organischer Molekeln beschreiben<sup>4)</sup>.

1) Vergleiche zum Beispiel: *H. Margenau* und *G. M. Murphy*, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Seite 277, New York (1943).

2)  $(\ddot{R})$  bedeutet die Transponierte der Matrix  $(R)$ .

3) *E. B. Wilson jr.*, *J. Chem. Physics* **9**, 76 (1941).

4) Lineare Molekeln, wie zum Beispiel Dimethyl-acetylen, sollen hier nicht berücksichtigt werden. Auf die Behandlung ringförmiger Molekeln soll in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden.

### 3. Symbole und Abkürzungen.

- a) Skalare Grössen werden durch gewöhnliche Buchstaben bezeichnet.  
 b) Vektorgrössen werden durch fettgedruckte Buchstaben bezeichnet.  
 c) Das skalare Produkt zweier Vektoren wird durch einen Punkt ( $\cdot$ ) und das Vektorprodukt durch das Zeichen  $\times$  bezeichnet<sup>1)</sup>.

Abkürzungen.

**EHV** = Einheitsvektor.

**RBL** = Reziproke Bindungslänge.

**VW** = Vektorenwinkel zwischen zwei Einheitsvektoren.

**ENV** = Einheitsvektor der Ebenennormalen (Ebenennormalenvektor).

Symbole.

**$e_i$**  = EHV, der die räumliche Lage der Bindung  $i$  bestimmt.

**$l_i$**  = Länge der Bindung  $i$ .

**$\lambda_i$**  = Reziproker Wert der Länge der Bindung  $i$  ( $\lambda_i = l_i^{-1}$ ).

**$\alpha_{ij}$**  = Winkel zwischen den EHV  $e_i$  und  $e_j$ . Dieser Winkel ist nicht immer mit dem Valenzwinkel identisch, sondern kann auch dessen Komplement sein.  
 $\cos \alpha_{ij} = (e_i \cdot e_j)$ .

**$n_{ij}$**  = ENV auf der Fläche, die durch die EHV  $e_i$  und  $e_j$  bestimmt wird.  
 $n_{ij} = (\sin \alpha_{ij})^{-1} (e_i \times e_j)$ .

**$R_X$**  = Innere Valenzkoordinate vom Typ  $X$ .

**$s_{Xt}$**  = Dem Atom  $t$  zugeordneter Vektor, der am Aufbau der inneren Valenzkoordinate  $R_X$  beteiligt ist.

4. Die Molekeln werden aus einer Anzahl von Bauelementen zusammengesetzt gedacht. Es wurde versucht, diese Bauelemente so zu definieren, dass die resultierenden Kraftkonstanten eine anschauliche Bedeutung besitzen. Diese Kraftkonstanten sollen mit Veränderungen von Bindungslängen und Valenzwinkeln, sowie mit Verdrehungen von Bindungen verknüpft sein.

In Tabelle 1 wird anhand einiger Beispiele gezeigt, wie man eine Molekel in solche Elemente zerlegen kann.

Diese Bauelemente können nicht ohne weiteres für Ringe verwendet werden, da die Deformationen nicht mehr voneinander linear unabhängig sind. In den meisten nicht zyklischen Fällen ist zwar ein Teil der Deformationen auch nicht linear unabhängig, aber die Zahl der die Deformationen verknüpfenden Bedingungen ist kleiner.

Die Verrückungen der Atome aus ihrer Ruhelage werden als von erster Ordnung klein gegenüber den Atomabständen angenommen. In den Rechnungen wurden Grössen, welche von höherer als erster Ordnung klein sind, vernachlässigt. In einzelnen Fällen sind im Ausdruck einer internen Koordinate noch andere interne Koordinaten enthalten (vgl. „cotg-Glieder“).

<sup>1)</sup> Vergleiche: *D. R. Rutherford, Vector Methods, London (1946).*

**Tabelle 1.**  
Übersicht über die Massensysteme von  $N = 2$  bis  $N = 6$ .

N	2	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6
I	1	2	3	3	4	4	5	5	5	5	5
II		1	2	2	3	3	4	4	4	4	4
III			1		2	1	3	2	2	2	2
IV						1	1	1		1	
V											2
VI							1			1	
VII							1			1	
VIII							1			1	1
Z	1	3	6	6	9	9	12	12	12	12	12
Zahl der Valenzkoordinaten vom Typ X:											

N = Zahl der Massen des Massensystems.

Z = Zahl der nötigen inneren Valenzkoordinaten.

## 5. Definition der inneren Valenzkoordinaten.

Zweimassensystem<sup>1)</sup>.

$$N = 2 \quad Z = 1$$

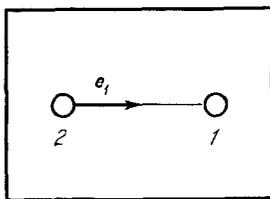


Fig. 1.

Schema des Zweimassensystems.

Bestimmungsstücke des Systems im undeforuierten Zustand.

EHV:  $\mathbf{e}_1$ .RBL:  $\lambda_1$ .

Interne Koordinaten.

 $R_I$ : 1.Beschreibung der Koordinate  $R_I$ . $R_I$  bedeutet die Änderung der Bindungslänge  $l_1$ .Dreimassensystem<sup>1)</sup>.

$$N = 3 \quad Z = 3$$

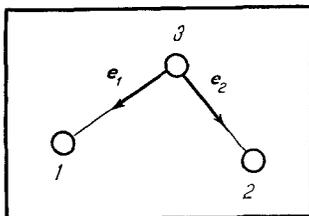


Fig. 2.

Schema des Dreimassensystems.

Bestimmungsstücke des Systems im undeforuierten Zustand.

EHV:  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ .RBL:  $\lambda_1, \lambda_2$ .VW:  $\alpha_{12}$ .

Interne Koordinaten.

 $R_I$ : 2. $R_{II}$ : 1.Beschreibung der Koordinate  $R_{II}$ . $R_{II}$  bedeutet die Änderung des Winkels  $\alpha_{12}$ , den die beiden Vektoren  $\mathbf{e}_1$  und  $\mathbf{e}_2$  einschliessen.

Viermassenkette.

$$N = 4 \quad Z = 6$$

Bestimmungsstücke des Systems im undeforuierten Zustand.

EHV:  $\mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_4$ .RBL:  $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ .VW:  $\alpha_{23}, \alpha_{34}, \alpha_{24}$ .ENV:  $\mathbf{n}_{23}, \mathbf{n}_{34}$ .<sup>1)</sup> Siehe: *E. B. Wilson jr., J. Chem. Physics* **9**, 76 (1941).

Interne Koordinaten.

- $R_I$ : 3.
- $R_{II}$ : 2.
- $R_{III}$ : 1.

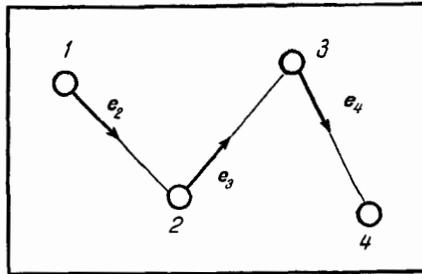


Fig. 3.

Schema der Viermassenkette.

Beschreibung der Koordinate  $R_{III}$ .

$R_{III}$  bedeutet die Verdrehung der Bindung zwischen den Atomen 2 und 3 aus ihrer Ruhelage. Sie wird durch die Winkeländerung definiert, die bei der Deformation der Molekel zwischen den Normalenvektoren  $\mathbf{n}_{23}$  und  $\mathbf{n}_{34}$  auftritt.

Winkel zwischen den beiden Normalenvektoren =  $\tau$ .

$R_{III} = \tau_{\text{deformierter Zustand}} - \tau_{\text{undeformierter Zustand}}$ .

Fall 1.  $\tau = 5^\circ$  bis  $90^\circ$ .

$\cos \tau = (\mathbf{n}_{23} \cdot \mathbf{n}_{34})$ .

Fall 2.  $\tau = 0^\circ$  bis  $85^\circ$ .

$\cos \tau^* = [(\mathbf{e}_3 \times \mathbf{n}_{23}) \cdot \mathbf{n}_{34}]$ .

Viermassensystem.

$N = 4 \quad Z = 6$

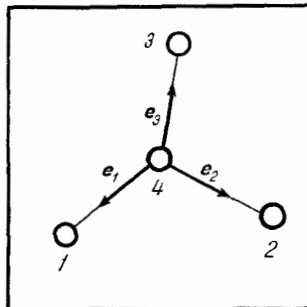


Fig. 4.

Schema des Viermassensystems.

Bestimmungsstücke des Systems im undeformierten Zustand.

EHV:  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ .

RBL:  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ .

VW:  $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{13}$ .

ENV:  $\mathbf{n}_{12}, \mathbf{n}_{23}, \mathbf{n}_{31}$ .

Interne Koordinaten.

$R_I$ : 3.

$R_{II}$ : 2.

$R_{IV}$ : 1.

Beschreibung der Koordinate  $R_{IV}$ .

$R_{IV}$  ist die Änderung des Winkels  $\beta$ , den die Ebenennormale  $\mathbf{n}_{12}$  mit dem Einheitsvektor  $\mathbf{e}_3$  in der Ruhelage einschliesst.

$$\cos \beta = (\mathbf{n}_{12} \cdot \mathbf{e}_3).$$

$$R_{IV} = \beta_{\text{deformierter Zustand}} - \beta_{\text{undeformierter Zustand}}^1).$$

Fünfmassensystem.

$$N = 5 \quad Z = 9$$

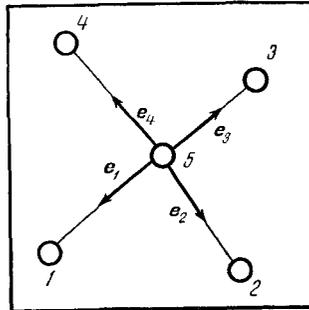


Fig. 5.

Schema des Fünfmassensystems.

Bestimmungsstücke des Systems im undeformierten Zustand.

EHV:  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_4$ .

RBL:  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ .

VW:  $\alpha_{12}, \alpha_{34}$ .

ENV:  $\mathbf{n}_{12}, \mathbf{n}_{34}$ .

Interne Koordinaten.

$R_I$ : 4.

$R_{II}$ : 2.

$R_V$ : 1.

$R_{VI}$ : 1.

$R_{VII}$ : 1.

Beschreibung der Koordinaten  $R_V$ ,  $R_{VI}$  und  $R_{VII}$ .

$R_V$  bedeutet die Verdrehung der Ebenen, die durch die Vektoren  $\mathbf{e}_1$  und  $\mathbf{e}_2$  einerseits und  $\mathbf{e}_3$  und  $\mathbf{e}_4$  andererseits bestimmt sind. Diese Verdrehung wird durch die Änderung des Winkels  $\tau$  definiert, den die beiden Ebenennormalen  $\mathbf{n}_{12}$  und  $\mathbf{n}_{34}$  im Ruhezustand einschliessen.

$$\cos \tau = (\mathbf{n}_{12} \cdot \mathbf{n}_{34}).$$

$$R_V = \tau_{\text{deformierter Zustand}} - \tau_{\text{undeformierter Zustand}}.$$

$R_{VI}$  bedeutet die Änderung des Winkels  $\sigma$ , den der Vektor der Winkelhalbierenden des Winkels  $\alpha_{12}$  mit der Ebenennormalen  $\mathbf{n}_{34}$  im undeformierten Zustand einschliesst.

$$\cos \sigma = (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) \cdot \mathbf{n}_{34} (2 \cos \alpha_{12}/2)^{-1}.$$

$$R_{VI} = \sigma_{\text{deformierter Zustand}} - \sigma_{\text{undeformierter Zustand}}.$$

$R_{VII}$  bedeutet die Änderung des Winkels  $\varphi$ , den die Ebenennormale  $\mathbf{n}_{12}$  mit der Winkelhalbierenden des Winkels  $\alpha_{34}$  im undeformierten Zustand einschliesst.

$$\cos \varphi = \mathbf{n}_{12} \cdot (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_4) (2 \cos \alpha_{34}/2)^{-1}.$$

$$R_{VII} = \varphi_{\text{deformierter Zustand}} - \varphi_{\text{undeformierter Zustand}}.$$

Die Berechnung der Vektoren  $\mathbf{s}_{kt}$  wurde nur für den Fall durchgeführt, dass die beiden durch  $\mathbf{e}_1$  und  $\mathbf{e}_2$  respektive durch  $\mathbf{e}_3$  und  $\mathbf{e}_4$  definierten Ebenen im Ruhezustand aufeinander senkrecht stehen. (Zum Beispiel: Tetraeder.)

<sup>1)</sup> Der Fall  $\beta = 90^\circ$  soll hier nicht berücksichtigt werden, da er praktisch nicht vorkommt.

Sechsmassensystem.  
 $N = 6 \quad Z = 12$

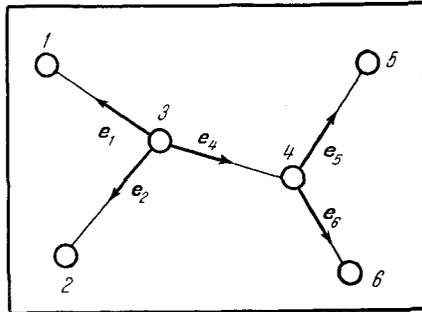


Fig. 6.  
 Schema des Sechsmassensystems.

Bestimmungsstücke des Systems im undeformierten Zustand.

EHV:  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_4, \mathbf{e}_5, \mathbf{e}_6$ .

RBL:  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$ .

VW:  $\alpha_{12}, \alpha_{14}, \alpha_{15}, \alpha_{16}, \alpha_{24}, \alpha_{25}, \alpha_{26}, \alpha_{45}, \alpha_{46}, \alpha_{56}$ .

ENV:  $\mathbf{n}_{12}, \mathbf{n}_{56}$ .

Interne Koordinaten.

$R_I: 5$ .

$R_{II}: 4$ .

$R_{IV}: 2$ .

$R_{VIII}: 1$ .

Beschreibung der Koordinate  $R_{VIII}$ .

$R_{VIII}$  bedeutet die Verdrehung der Bindung zwischen den Atomen 3 und 4 aus ihrer Ruhelage.

Zur Definition dieser Verdrehung der Bindung 4 werden die Normalenvektoren  $\mathbf{n}_{12}$  und  $\mathbf{n}_{56}$  auf eine Ebene projiziert, die senkrecht auf dieser Bindung steht.  $R_{VIII}$  ist dann die Änderung des Winkels  $\tau$ , den die beiden Projektionen der Normalenvektoren  $\mathbf{n}_{12}$  und  $\mathbf{n}_{56}$  im Ruhezustand einschließen.

Projektion des Vektors  $\mathbf{n}_{12} = (\mathbf{e}_4 \times \mathbf{n}_{12}) (\sin \beta)^{-1}$ .

Projektion des Vektors  $\mathbf{n}_{56} = (\mathbf{e}_4 \times \mathbf{n}_{56}) (\sin \beta')^{-1}$ .

( $\beta$  und  $\beta'$  bedeuten die Winkel, die der Vektor  $\mathbf{e}_4$  mit den Vektoren  $\mathbf{n}_{12}$  und  $\mathbf{n}_{56}$  einschließt.)

$R_{VIII} = \tau_{\text{deformierter Zustand}} - \tau_{\text{undeformierter Zustand}}$ .

Fall 1:  $\tau = 5^\circ$  bis  $90^\circ$ .

$\cos \tau = (\text{Projektion des Vektors } \mathbf{n}_{12} \times \text{Projektion des Vektors } \mathbf{n}_{56})$ .

Fall 2:  $\tau = 0^\circ$  bis  $85^\circ$ .

$\cos \tau^* = [(\mathbf{e}_4 \times \text{Projektion des Vektors } \mathbf{n}_{12}) \times \text{Projektion des Vektors } \mathbf{n}_{56}]$ .

## 6. Zusammenstellung der Vektoren $\mathbf{s}_{kt}$ .

Römische Zahlen = Index des Typus der internen Koordinate.

Arabische Zahlen = Zahl des an der Bildung von  $R_X$  beteiligten Atomes  $t$ .

$R_I \quad \mathbf{s}_{I,1} = \mathbf{e}_1$   
 $\mathbf{s}_{I,2} = -\mathbf{e}_1$

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{II} \quad \mathbf{s}_{II,1} &= \lambda_1 (\sin \alpha_{12})^{-1} (-\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_1 \cos \alpha_{12}). \\ \mathbf{s}_{II,2} &= \lambda_2 (\sin \alpha_{12})^{-1} (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \cos \alpha_{12}). \\ \mathbf{s}_{II,3} &= -\mathbf{s}_{II,1} - \mathbf{s}_{II,2}. \end{aligned}$$

$\mathbf{R}_{III}$  Fall 1.

Bedeutung der Abkürzungen:

$$A = (\sin \alpha_{23} \sin \alpha_{34} \sin \tau)^{-1}.$$

$$B = (2 \mathbf{e}_3 \cos \alpha_{23} \cos \alpha_{34} - \mathbf{e}_2 \cos \alpha_{34} - \mathbf{e}_4 \cos \alpha_{23}).$$

$$\mathbf{s}_{III,1} = -A \lambda_2 (\mathbf{e}_2 (\cos \alpha_{23} \cos \alpha_{34} - \cos \alpha_{24}) - \mathbf{e}_3 \cos \alpha_{34} + \mathbf{e}_4) - A \cos \tau \cotg \alpha_{23} \mathbf{s}_{II,1}^{(23)}.$$

$$\mathbf{s}_{III,2} = -A \lambda_3 B - \mathbf{s}_{III,1} - A \cos \tau (\cotg \alpha_{23} \mathbf{s}_{II,2}^{(23)} + \cotg \alpha_{34} \mathbf{s}_{II,2}^{(34)}).$$

$$\mathbf{s}_{III,3} = +A \lambda_3 B - \mathbf{s}_{III,4} - A \cos \tau (\cotg \alpha_{23} \mathbf{s}_{II,3}^{(23)} + \cotg \alpha_{34} \mathbf{s}_{II,3}^{(34)}).$$

$$\mathbf{s}_{III,4} = +A \lambda_4 (\mathbf{e}_4 (\cos \alpha_{23} \cos \alpha_{34} - \cos \alpha_{24}) - \mathbf{e}_3 \cos \alpha_{23} + \mathbf{e}_2) - A \cos \tau \cotg \alpha_{34} \mathbf{s}_{II,4}^{(34)}.$$

Fall 2.

Bedeutung der Abkürzungen:

$$A = (\sin \alpha_{23} \sin \alpha_{34} \sin \tau^*)^{-1}.$$

$$B = (\mathbf{e}_3 \cos \beta_{3,24} \sin \alpha_{24} - \mathbf{n}_{24} \sin \alpha_{24}).$$

$$\mathbf{s}_{III,1}^* = A \lambda_2 (\mathbf{e}_2 \cos \beta_{4,23} \sin \alpha_{23} + \mathbf{n}_{34} \sin \alpha_{34}) - A \cos \tau^* \cotg \alpha_{23} \mathbf{s}_{II,1}^{(23)}.$$

$$\mathbf{s}_{III,2}^* = A \lambda_3 B - \mathbf{s}_{III,1}^* - A \cos \tau^* (\cotg \alpha_{23} \mathbf{s}_{II,2}^{(23)} + \cotg \alpha_{34} \mathbf{s}_{II,2}^{(34)}).$$

$$\mathbf{s}_{III,3}^* = -A \lambda_3 B - \mathbf{s}_{III,4}^* - A \cos \tau^* (\cotg \alpha_{23} \mathbf{s}_{II,3}^{(23)} + \cotg \alpha_{34} \mathbf{s}_{II,3}^{(34)}).$$

$$\mathbf{s}_{III,4}^* = -A \lambda_4 (\mathbf{e}_4 \cos \beta_{2,34} \sin \alpha_{34} + \mathbf{n}_{23} \sin \alpha_{23}) - A \cos \tau^* \cotg \alpha_{34} \mathbf{s}_{II,4}^{(34)}.$$

$\mathbf{R}_{IV}$  Bedeutung der Abkürzungen:

$$A = (\sin \alpha_{12} \sin \beta)^{-1}.$$

$$\mathbf{s}_{IV,1} = -A \lambda_1 (\mathbf{e}_1 \cos \beta \sin \alpha_{12} - \mathbf{n}_{23} \sin \alpha_{23}) - A \cos \beta \cotg \alpha_{12} \mathbf{s}_{II,1}^{(12)}.$$

$$\mathbf{s}_{IV,2} = -A \lambda_2 (\mathbf{e}_2 \cos \beta \sin \alpha_{12} - \mathbf{n}_{13} \sin \alpha_{13}) - A \cos \beta \cotg \alpha_{12} \mathbf{s}_{II,2}^{(12)}.$$

$$\mathbf{s}_{IV,3} = -A \lambda_3 (\mathbf{e}_3 \cos \beta \sin \alpha_{12} - \mathbf{n}_{12} \sin \alpha_{12}).$$

$$\mathbf{s}_{IV,4} = -\mathbf{s}_{IV,1} - \mathbf{s}_{IV,2} - \mathbf{s}_{IV,3} - A \cos \beta \cotg \alpha_{12} \mathbf{s}_{II,4}^{(12)}.$$

$\mathbf{R}_V$  Bedeutung der Abkürzungen:

Die Vektoren  $\mathbf{s}_{V,t}$  lassen sich am einfachsten mit Hilfe von Determinanten folgender Form beschreiben:

$$\det(M) = \det \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} \\ \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22} \end{pmatrix},$$

wobei die Submatrix  $\mathbf{M}_{11} = \mathbf{e}_t$  und die Submatrizen  $\mathbf{M}_{12}$  und  $\mathbf{M}_{21}$  Zeilenvektoren sind, während die Submatrix  $\mathbf{M}_{22}$  für alle  $\mathbf{s}_{V,t}$  den gleichen Wert besitzt:

$$\mathbf{M}_{22} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_{23} & \cos \alpha_{13} \\ \cos \alpha_{24} & \cos \alpha_{14} \end{pmatrix}.$$

Ferner bedeutet:

$$A = (\sin \alpha_{12} \sin \alpha_{34} \sin \tau)^{-1}.$$

$$\mathbf{s}_{V,1} = -A \lambda_1 \det(M) - A \cos \tau \cotg \alpha_{12} \mathbf{s}_{II,1}^{(12)}.$$

$$\mathbf{M}_{12} = (0 \ 1).$$

$$\mathbf{M}_{21} = (\mathbf{e}_3 \ \mathbf{e}_4).$$

$$\mathbf{s}_{V,2} = -A \lambda_2 \det(M) - A \cos \tau \cotg \alpha_{12} \mathbf{s}_{II,2}^{(12)}.$$

$$\mathbf{M}_{12} = (1 \ 0).$$

$$\mathbf{M}_{21} = (\mathbf{e}_3 \ \mathbf{e}_4).$$

$$s_{V,3} = -A \lambda_3 \det (M) - A \cos \tau \cotg \alpha_{34} s_{II,3}^{(34)}.$$

$$M_{12} = (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1).$$

$$M_{21} = (1 \ 0).$$

$$s_{V,4} = -A \lambda_4 \det (M) - A \cos \tau \cotg \alpha_{34} s_{II,4}^{(34)}.$$

$$M_{12} = (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1).$$

$$M_{21} = (0 \ 1).$$

$$s_{V,5} = -s_{V,1} - s_{V,2} - s_{V,3} - s_{V,4} - A \cos \tau \left( \cotg \alpha_{12} s_{II,5}^{(12)} + \cotg \alpha_{34} s_{II,5}^{(34)} \right).$$

R<sub>VI</sub> Bedeutung der Abkürzungen:

$$A = (2 \sin \sigma \sin \alpha_{34} \cos (\alpha_{12}/2))^{-1}.$$

$$s_{VI,1} = -A \lambda_1 (\mathbf{n}_{34} \sin \alpha_{34} - \mathbf{e}_1 \cos \beta_{1,34} \sin \alpha_{34}) - A/2 \cos \sigma \cotg (\alpha_{12}/2) s_{II,1}^{(12)}.$$

$$s_{VI,2} = -A \lambda_2 (\mathbf{n}_{34} \sin \alpha_{34} - \mathbf{e}_2 \cos \beta_{2,34} \sin \alpha_{34}) - A/2 \cos \sigma \cotg (\alpha_{12}/2) s_{II,2}^{(12)}.$$

$$s_{VI,3} = -A \lambda_3 (-\mathbf{n}_{14} \sin \alpha_{14} - \mathbf{n}_{24} \sin \alpha_{24} - \mathbf{e}_3 (\cos \beta_{3,41} \sin \alpha_{41} + \cos \beta_{3,42} \sin \alpha_{42})) + A \cos \sigma \operatorname{tg} \alpha_{34} s_{II,3}^{(34)}.$$

$$s_{VI,4} = -A \lambda_4 (\mathbf{n}_{13} \sin \alpha_{13} + \mathbf{n}_{23} \sin \alpha_{23} - \mathbf{e}_4 (\cos \beta_{3,41} \sin \alpha_{41} + \cos \beta_{3,42} \sin \alpha_{42})) + A \cos \sigma \operatorname{tg} \alpha_{34} s_{II,4}^{(34)}.$$

$$s_{VI,5} = -s_{VI,1} - s_{VI,2} - s_{VI,3} - s_{VI,4} - A \cos \sigma \left( \cotg (\alpha_{12}/2) 1/2 s_{II,5}^{(12)} - \operatorname{tg} \alpha_{34} s_{II,5}^{(34)} \right).$$

R<sub>VII</sub> Bedeutung der Abkürzungen:

$$A = (2 \sin \varphi \sin \alpha_{12} \cos (\alpha_{34}/2))^{-1}.$$

$$s_{VII,1} = -A \lambda_1 (\mathbf{n}_{12} \sin \alpha_{12} - \mathbf{e}_3 \cos \beta_{3,12} \sin \alpha_{12}) + A \cos \varphi \operatorname{tg} \alpha_{12} s_{II,1}^{(12)}.$$

$$s_{VII,2} = -A \lambda_2 (\mathbf{n}_{12} \sin \alpha_{12} - \mathbf{e}_4 \cos \beta_{4,12} \sin \alpha_{12}) + A \cos \varphi \operatorname{tg} \alpha_{12} s_{II,2}^{(12)}.$$

$$s_{VII,3} = -A \lambda_3 (-\mathbf{n}_{32} \sin \alpha_{32} - \mathbf{n}_{42} \sin \alpha_{42} - \mathbf{e}_1 (\cos \beta_{1,23} \sin \alpha_{23} + \cos \beta_{1,24} \sin \alpha_{24})) - A/2 \cos \varphi \cotg (\alpha_{34}/2) s_{II,3}^{(34)}.$$

$$s_{VII,4} = -A \lambda_4 (\mathbf{n}_{31} \sin \alpha_{31} + \mathbf{n}_{41} \sin \alpha_{41} - \mathbf{e}_2 (\cos \beta_{1,23} \sin \alpha_{23} + \cos \beta_{1,24} \sin \alpha_{24})) - A/2 \cos \varphi \cotg (\alpha_{34}/2) s_{II,4}^{(34)}.$$

$$s_{VII,5} = -s_{VII,1} - s_{VII,2} - s_{VII,3} - s_{VII,4} - A \cos \varphi \left( \cotg (\alpha_{34}/2) 1/2 s_{II,5}^{(34)} - \operatorname{tg} \alpha_{12} s_{II,5}^{(12)} \right).$$

R<sub>VIII</sub> 1. Fall.

Bedeutung der Abkürzungen:

Die Vektoren  $s_{VIII,t}$  lassen sich am einfachsten mit Hilfe von Determinanten folgender Form beschreiben:

$$\det (M) = \det \left( \begin{array}{cc} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{array} \right),$$

wobei die Submatrix  $M_{11} = \mathbf{e}_t$  (mit der Nebenbedingung  $\mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_4$ ) und die Submatrizen  $M_{12}$  und  $M_{21}$  Zeilenvektoren sind, während die Submatrix  $M_{22}$  für alle  $s_{VIII,t}$  den gleichen Wert besitzt:

$$M_{22} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_{14} \cos \alpha_{24} & 0 \\ \cos \alpha_{15} \cos \alpha_{25} \cos \alpha_{45} \\ \cos \alpha_{16} \cos \alpha_{26} \cos \alpha_{46} \end{pmatrix}.$$

Ferner bedeutet:

$$B = (\sin \tau \sin \alpha_{12} \sin \alpha_{36} \sin \beta \sin \beta')^{-1}.$$

$$\begin{aligned}
\text{svIII,1} &= -B \lambda_1 \det(M) - B \cos \tau \left( \cotg \alpha_{12} s_{\text{II},1}^{(12)} + \cotg \beta s_{\text{IV},1}^{(\beta)} \right). \\
M_{12} &= (1 \ 0 \ 0). \\
M_{21} &= (\mathbf{e}_4 \ \mathbf{e}_5 \ \mathbf{e}_6). \\
\text{svIII,2} &= -B \lambda_2 \det(M) - B \cos \tau \left( \cotg \alpha_{12} s_{\text{II},2}^{(12)} + \cotg \beta s_{\text{IV},2}^{(\beta)} \right). \\
M_{12} &= (0 \ 1 \ 0). \\
M_{21} &= (\mathbf{e}_4 \ \mathbf{e}_5 \ \mathbf{e}_6). \\
\text{svIII,3} &= -B \lambda_3 (\det(M) + \det(N)) - \text{svIII,1} - \text{svIII,2} \\
&\quad - B \cos \tau \left( \cotg \alpha_{12} s_{\text{II},3}^{(12)} + \cotg \beta s_{\text{IV},3}^{(\beta)} + \cotg \beta' s_{\text{IV},3}^{(\beta')} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ 0). \\
M_{21} &= (1 \ 0 \ 0). \\
N_{12} &= (0 \ 0 \ 1). \\
N_{21} &= (0 \ \mathbf{e}_5 \ \mathbf{e}_6). \\
\text{svIII,4} &= -B \lambda_4 (\det(M) + \det(N)) - \text{svIII,3} - \text{svIII,6} \\
&\quad - B \cos \tau \left( \cotg \alpha_{56} s_{\text{II},4}^{(56)} + \cotg \beta s_{\text{IV},4}^{(\beta)} + \cotg \beta' s_{\text{IV},4}^{(\beta')} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ 0). \\
M_{21} &= (1 \ 0 \ 0). \\
N_{12} &= (0 \ 0 \ 1). \\
N_{21} &= (0 \ \mathbf{e}_5 \ \mathbf{e}_6). \\
\text{svIII,5} &= -B \lambda_5 \det(M) - B \cos \tau \left( \cotg \alpha_{56} s_{\text{II},5}^{(56)} + \cotg \beta' s_{\text{IV},5}^{(\beta')} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_4). \\
M_{21} &= (0 \ 1 \ 0). \\
\text{svIII,6} &= -B \lambda_6 \det(M) - B \cos \tau \left( \cotg \alpha_{56} s_{\text{II},6}^{(56)} + \cotg \beta' s_{\text{IV},6}^{(\beta')} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_4). \\
M_{21} &= (0 \ 0 \ 1).
\end{aligned}$$

## 2. Fall.

Die Darstellung der Resultate ist derjenigen des 1. Falles analog. Nur bedeutet nun:

$$M_{22} = \begin{pmatrix} \cos \beta_{2,56} \sin \alpha_{56} & \cos \alpha_{24} \\ \cos \beta_{1,56} \sin \alpha_{56} & \cos \alpha_{14} \end{pmatrix}.$$

$$\begin{aligned}
B &= (\sin \tau^* \sin \alpha_{56} \sin \alpha_{12} \sin \beta \sin \beta')^{-1}. \\
\text{svIII,1}^* &= -B \lambda_1 \det(M) - B \cos \tau^* \left( \cotg \alpha_{12} s_{\text{II},1}^{(12)} + \cotg \beta s_{\text{IV},1}^{\beta} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{n}_{56} \sin \alpha_{56} \ \mathbf{e}_4). \\
M_{21} &= (0 \ 1). \\
\text{svIII,2}^* &= -B \lambda_2 \det(M) - B \cos \tau^* \left( \cotg \alpha_{12} s_{\text{II},2}^{(12)} + \cotg \beta s_{\text{IV},2}^{\beta} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{n}_{56} \sin \alpha_{56} \ \mathbf{e}_4). \\
M_{21} &= (0 \ 1). \\
\text{svIII,3}^* &= -B \lambda_4 \det(M) - \text{svIII,1} - \text{svIII,2} \\
&\quad - B \cos \tau^* \left( \cotg \alpha_{12} s_{\text{II},3}^{(12)} + \cotg \beta s_{\text{IV},3}^{\beta} + \cotg \beta' s_{\text{IV},3}^{\beta'} \right). \\
M_{12} &= (0 \ 1). \\
M_{21} &= (\mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_1). \\
\text{svIII,4}^* &= -B \lambda_4 \det(M) - \text{svIII,5} - \text{svIII,6} \\
&\quad - B \cos \tau^* \left( \cotg \alpha_{56} s_{\text{II},4}^{(56)} + \cotg \beta s_{\text{IV},4}^{\beta} + \cotg \beta' s_{\text{IV},4}^{\beta'} \right). \\
M_{12} &= (0 \ 1). \\
M_{21} &= (\mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_1). \\
\text{svIII,5}^* &= -B \lambda_5 \det(M) - B \cos \tau^* \left( \cotg \alpha_{56} s_{\text{II},5}^{(56)} + \cotg \beta' s_{\text{IV},5}^{\beta'} \right). \\
M_{12} &= (-\mathbf{n}_{56} \sin \alpha_{56} \ 0). \\
M_{21} &= (1 \ 1). \\
\text{svIII,6}^* &= -B \lambda_6 \det(M) - B \cos \tau^* \left( \cotg \alpha_{56} s_{\text{II},6}^{(56)} + \cotg \beta' s_{\text{IV},6}^{\beta'} \right). \\
M_{12} &= (\mathbf{n}_{56} \sin \alpha_{56} \ 0). \\
M_{21} &= (1 \ 1).
\end{aligned}$$

## 7. Zusammenfassung.

*E. B. Wilson* hat ein vereinfachtes Verfahren zur Berechnung der Normalschwingungen beliebiger Molekeln angegeben. In der vorliegenden Arbeit wurden für anschauliche innere Valenzkoordinaten die Elemente berechnet, die für einfache Molekelformen innerhalb dieses Verfahrens benötigt werden.

Der Rockefeller Foundation in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

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

## 237. Über Steroide.

91. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Abbau von Pregnenolon zu Androstendion

von **J. Schmidlin** und **K. Miescher**.

(25. VI. 49.)

Wie in einer vorangehenden Mitteilung<sup>2)</sup> gezeigt wurde, lässt sich  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on auf einfache Weise in Testosteron überführen. Wir haben inzwischen das leicht zugängliche Pregnenolon auf anderem Wege auch zu  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion abgebaut, worüber im folgenden kurz berichtet sei.

Als Ausgangsmaterial wählten wir das bekannte  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -Oxy-20-keto-21-benzal-pregnen (I), welches aus Pregnenolon durch Kondensation mit Benzaldehyd leicht herzustellen ist<sup>3)</sup>. In der Benzalverbindung I wurde die 20-Ketogruppe nach der Methode von *Meerwein-Ponndorf* zur sekundären Carbinolgruppe reduziert und so das Diol II, offenbar ein Gemisch der in 20-Stellung epimeren Oxyverbindungen, in vorzüglicher Ausbeute erhalten. II lieferte mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin glatt das sterisch noch uneinheitliche Diacetat III.

Die freie 20-Oxy-Verbindung II spaltete in siedendem Eisessig leicht Wasser ab. Unter gleichzeitiger Acetylierung der Hydroxylgruppe in 3-Stellung entstand dabei in guter Ausbeute das in der Seitenkette konjugiert ungesättigte  $\Delta^{5;17}$ -3 $\beta$ -Acetoxy-21-benzal-pregnadien (IV), und zwar bevorzugt eines der vier theoretisch möglichen cis-trans-Isomeren. Im Unterschied zu II, das in Tetrachlorkohlensstoff-Lösung auf Zusatz von Tetranitromethan bloss eine hellgelbe

<sup>1)</sup> 90. Mitteilung, siehe *Helv.* **32**, 1768 (1949).

<sup>2)</sup> *P. Wieland* und *K. Miescher*, *Helv.* **32**, 1768 (1949).

<sup>3)</sup> *R. E. Marker*, *E. L. Wittle*, *E. M. Jones* und *H. M. Crooks*, *Am. Soc.* **64**, 1282 (1942); *L. Velluz* und *A. Petit*, *Bull.* **12**, 949 (1945).