

*Acide racémique X.* Nous avons chauffé à reflux, pendant 4 jours, 180 mg d'ambréinolide racémique dans 10 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,3 g d'acide sulfurique conc.<sup>1)</sup> Après saponification du produit de la réaction, nous avons distillé la partie acide à 135° (temp. du bain), sous 0,01 mm. Le distillat a été recristallisé trois fois dans l'alcool aqueux. L'acide X se présente sous forme d'aiguilles incolores, F. 122–123°.

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 77,22 H 10,68% Trouvé C 77,07 H 10,54%

Le traitement par l'iode<sup>1)</sup> n'est pas nécessaire et peut même conduire à un acide huileux, incristallisable.

Les microanalyses de ce travail ont été effectuées par Monsieur *M. Manser* au laboratoire microanalytique du Professeur *L. Ruzicka*, à l'Ecole Polytechnique de Zurich.

#### RÉSUMÉ.

La cyclisation de l'acide farnésyl-acétique (VI) préparé en partant du nérolidol (III) donne une lactone C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, F. 136–138°, qui est le racémique de l'ambréinolide F. 141° (VII). L'identité de la structure chimique des deux lactones ressort de l'identité de leurs spectres infrarouges. Nous avons préparé plusieurs dérivés de l'ambréinolide racémique. L'oxyde C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O, F. 78–79° (IX), a le même spectre infrarouge et la même odeur ambrée que l'oxyde F. 82–84° préparé à partir de l'ambréine.

Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris V<sup>e</sup>.

### 141. Kastentestfunktion als Näherung für die Wellenfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom und im Wasserstoffmolekelion

von Hans Kuhn und Wernhard Huber.

(29. III. 52.)

In vorangehenden Arbeiten<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, dass sich die Zustände von  $\pi$ -Elektronen in Farbstoffmolekeln in guter Näherung durch die Wellenfunktionen eines Elektrons approximieren lassen, das in einem Kasten von rechteckigem Querschnitt eingesperrt ist. Diesen fiktiven Kasten denkt man sich der mesomeren Kette der Farbstoffmolekel entlang gelegt und setzt voraus, dass im Innern desselben konstante potentielle Energie herrsche. Es ist nun nicht ohne weiteres zu verstehen, warum die erwähnten Wellenfunktionen eines Elektrons in einem solchen Kasten (im folgenden Kastentest-

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka & F. Lardon*, *Helv.* **29**, 912 (1946).

<sup>2)</sup> *H. Kuhn*, *Z. El. Ch.* **55**, 220 (1951); *H. Kuhn, R. Stupp & W. Huber*, *Chimia* **5**, 107 (1951). Bereits *O. Schmidt* (*Z. phys. Ch. (B)* **39**, 59 (1938); **42**, 83 (1939); **44**, 185, 194 (1939); **47**, 1 (1940)) vertrat die Auffassung, dass die  $\pi$ -Elektronen ein ähnliches Verhalten aufweisen wie Elektronen, die in einem Kasten eingesperrt sind; er ordnete aber diesen Elektronen Wellenfunktionen zu, die die Orthogonalitätsrelation in bezug auf die Wellenfunktionen der  $\sigma$ -Elektronen nicht erfüllen und daher physikalisch nicht sinnvoll sind.

funktionen genannt) so gute Näherungen an die den  $\pi$ -Elektronen tatsächlich zuzuschreibenden Wellenfunktionen darstellen. Um einer Beantwortung der Frage, wie man diesen Sachverhalt verstehen könne, näher zu kommen, denken wir uns im folgenden die genau bekannte Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms bzw. des Wasserstoffmolekelions durch eine Kastentestfunktion ersetzt. Wir versuchen dann festzustellen, in welchem Ausmasse das so sich ergebende Kastenmodell des Wasserstoffatoms bzw. des Wasserstoffmolekelions in bezug auf Energie und Elektronendichteverteilung von der Wirklichkeit abweicht.

### 1. Wasserstoffatom im Normalzustand.

Der Kern eines Wasserstoffatoms sei in der Mitte eines rechtwinkligen Koordinatensystems festgehalten. Nach dem *Coulomb*'schen Gesetz ist die potentielle Energie des Elektrons an der Stelle  $x, y, z$  gleich

$$V(x, y, z) = -\frac{e_0^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (1)$$

wobei  $e_0$  die Elementarladung darstellt.

Das Variationsprinzip der Wellenmechanik<sup>1)</sup> sagt nun aus, dass im Falle des betrachteten Systems die Grösse  $J_\Phi$ , welche gegeben ist durch die Beziehung

$$J_\Phi = \int_{\Omega} \left( -\frac{h^2}{8\pi^2m} \Phi \left\{ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right\} + V(x, y, z) \Phi^2 \right) d\tau, \quad (2)$$

niemals kleiner als  $E_1$  ist, wobei  $E_1$  die Energie des Systems im energieärmsten Quantenzustand (dem Normalzustand des Wasserstoffatoms) darstellt.

Die in (2) auftretende Grösse  $\Phi$  stellt eine der Normierungsbedingung

$$\int_{\Omega} \Phi^2 d\tau = 1 \quad (3)$$

genügende, sonst aber beliebig wählbare Funktion von  $x, y$  und  $z$  dar.  $d\tau$  bedeutet das Volumenelement  $dx dy dz$  und das Symbol  $\int_{\Omega}$  soll andeuten, dass die Integration über den gesamten Raum durchzuführen ist. Ferner ist  $m$  die Masse des Elektrons und  $h$  das *Planck*'sche Wirkungsquantum.

Nach dem Gesagten ist die Differenz  $J_\Phi - E_1$  stets grösser als null oder gleich null; sie ist um so kleiner, je besser sich die Testfunktion  $\Phi$  an die dem Elektron im untersten Quantenzustand zuzuschreibende

<sup>1)</sup> Siehe z.B. *L. Pauling & E. B. Wilson*, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1935.

Wellenfunktion  $\psi_{1s}$  anschmiegt, und ist gleich null, wenn  $\Phi$  mit  $\psi_{1s}$  identisch ist. Bekanntlich ist:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{a_0}}, \quad (4)$$

$$E_1 = -\frac{e_0^2}{2 a_0} = -2,18 \cdot 10^{-11} \text{ erg}, \quad (5)$$

wobei gilt:

$$a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e_0^2} = 0,529 \text{ \AA}. \quad (6)$$

Als Testfunktion kann nun willkürlich die Funktion

$$\Phi = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \left( \cos \pi \frac{x}{L} \right) \left( \cos \pi \frac{y}{L} \right) \left( \cos \pi \frac{z}{L} \right) \quad \text{im Bereich } -\frac{L}{2} < x < +\frac{L}{2} \\ -\frac{L}{2} < y < +\frac{L}{2} \quad (7)$$

$\Phi = 0$  anderswo

$$-\frac{L}{2} < z < +\frac{L}{2}$$

(Kastentestfunktion) benützt werden. (7) stellt die normierte Wellenfunktion eines Elektrons dar, das in einem würfelförmigen Hohlraum (Kantenlänge L) eingeschlossen ist (in dessen Innern konstante potentielle Energie herrscht) und das sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Die Mitte dieses Hohlrums fällt in den Ursprung unseres Koordinatensystems, und die Wände stehen senkrecht auf den Koordinatenachsen.

Durch Einführen von (7) und (1) in (2) und Auswertung der darin auftretenden Integrale<sup>1)</sup> folgt:

$$J_\Phi = \frac{3 h^2}{8 m L^2} - \int_{\Omega} \frac{e_0^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \Phi^2 d\tau = \frac{3 h^2}{8 m L^2} - 4,16 \frac{e_0^2}{L} \quad (\Phi \text{ gemäss (7)}). \quad (8)$$

Nach dem Variationsprinzip ergibt sich, dass von allen Kastentestfunktionen (7) diejenige die beste Näherung an die tatsächlich

<sup>1)</sup> Zur Auswertung des in (8) auftretenden *Coulomb*'schen Integrals dachte man sich den betrachteten Würfel in eine genügend grosse Zahl kleiner Würfel unterteilt und nahm an, dass der von einem herausgegriffenen Teilwürfel beigesteuerte Anteil zur *Coulomb*'schen Energie gleich sei

$$-\frac{e_0^2 [\Phi(x, y, z)]^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \Delta\tau,$$

wobei x, y, z die Mittelpunktskoordinaten und  $\Delta\tau$  das Volumen dieses Teilwürfels darstellen. Um eine zuverlässige Auswertung des betrachteten Integrals zu bewerkstelligen, war es nötig, eine Unterteilung des Gesamtwürfels in  $10^3$  solche Teilwürfel vorzunehmen; die sich dann ergebende Auswertung wurde dadurch stark vereinfacht, dass Gruppen gleich weit von der Würfelmitte entfernter und dadurch denselben Beitrag zum Integral liefernder Teilwürfel auftraten.

In analoger Weise wie hier wurden im Falle des Wasserstoffmolekelions bzw. des Wasserstoffatoms im 2p-Zustand die in den untenstehenden Beziehungen (13) bzw. (18) auftretenden *Coulomb*'schen Integrale ausgewertet.

physikalisch realisierte Wellenfunktion  $\psi_{1s}$  darstellt, bei welcher der Parameter  $L$  so festgelegt ist, dass  $J_\Phi$  ein Minimum erreicht. Man findet diesen optimalen  $L$ -Wert durch Differentiation von (8) nach  $L$  und Nullsetzen des Differentialquotienten. Es ergibt sich so der Betrag

$$L = 7,12 a_0 = 3,77 \text{ \AA}. \quad (9)$$

Durch Einführen von (9) in (8) folgt weiter

$$J_\Phi = -0,584 \frac{e_0^2}{2 a_0} \quad (\text{Minimum}). \quad (10)$$

Der Ausdruck (10) stellt die Energie dar, die dem so gewonnenen Kastenmodell des Wasserstoffatoms zuzuschreiben ist. Diese Energie erreicht ungefähr  $\frac{3}{5}$  des Betrages (5) der wahren Energie  $E_1$  des Wasserstoffatoms, d. h. der Energie, die aufgewendet werden muss, um das Elektron des Wasserstoffatoms vom Kern loszulösen.

Der Mittelwert des Abstandes

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

des Elektrons vom Kern ist auf Grund des Modells gleich

$$\bar{r} = \int_{\Omega} r \Phi^2 d\tau \quad (\Phi \text{ gemäss (7) und darin } L \text{ gemäss (9)}).$$

Nach Auswertung des Integrals folgt daraus  $\bar{r} = 2,15 a_0$ . In Wirklichkeit ist

$$\bar{r} = \int_{\Omega} r \psi_{1s}^2 d\tau = \frac{3}{2} a_0.$$

In ähnlicher Weise wird auf Grund des Modells  $(\overline{1/r}) = 1/(1,71 a_0)$ , während in Wirklichkeit  $(\overline{1/r}) = 1/a_0$  ist. Man erkennt daraus, dass die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms in einiger Näherung durch die Wellenfunktion (7) eines Elektrons approximiert werden kann, das in einem Würfelkasten der Kantenlänge  $L = 3,77 \text{ \AA}$  (Gleichung (9)) eingesperrt ist.

## 2. Wasserstoffmolekelion.

Zwei Wasserstoffkerne seien auf der  $x$ -Achse eines  $x y z$  Koordinatensystems festgehalten, der eine an der Stelle  $x = a$ , der andere an der Stelle  $x = -a$ . Ein Elektron befinde sich im *Coulomb*'schen Feld der beiden Kerne. Bezeichnen wir die Koordinaten dieses Elektrons mit  $x, y$  und  $z$ , so ist die *Coulomb*'sche Energie des Systems gleich

$$V(x, y, z) = -\frac{e_0^2}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2 + z^2}} - \frac{e_0^2}{\sqrt{(x+a)^2 + y^2 + z^2}} + \frac{e_0^2}{2a}. \quad (11)$$

Es ist anzunehmen, dass die Testfunktion

$$\Phi = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y^2}} \left( \cos \pi \frac{x}{L_x} \right) \left( \cos \pi \frac{y}{L_y} \right) \left( \cos \pi \frac{z}{L_y} \right) \text{ im Bereich } -\frac{L_x}{2} < x < +\frac{L_x}{2} \quad (12)$$

$$-\frac{L_y}{2} < y < +\frac{L_y}{2}$$

$$\Phi = 0 \text{ anderswo} \quad -\frac{L_y}{2} < z < +\frac{L_y}{2}$$

bei geeigneter Festlegung der Parameter  $L_x$  und  $L_{yz}$  eine gewisse Approximation an die Wellenfunktion  $\psi_1$  darstellt, die das betrachtete Elektron im energieärmsten Quantenzustand tatsächlich besitzt. (12) stellt die normierte Wellenfunktion eines Elektrons dar, das in einem quaderförmigen Hohlraum (Länge  $L_x$ , Breite und Höhe je  $L_{yz}$ ) eingeschlossen ist (in dessen Innern konstante potentielle Energie herrscht) und das sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Die Mitte dieses Hohlraums fällt in den Ursprung unseres Koordinatensystems, und die Wände stehen senkrecht auf den Koordinatenachsen. Durch Einführen von (12) in (2) folgt:

$$J_\phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{2}{L_{yz}^2} \right) - \int_{\Omega} e_0^2 \left[ \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2 + y^2 + z^2}} \right] \Phi^2 d\tau + \frac{e_0^2}{2a} \quad (13)$$

( $\Phi$  gemäss (12)).

Bei gegebenem Wert von  $a$  können nun  $L_x$  und  $L_{yz}$  so lange variiert werden bis  $J_\phi$  ein Minimum erreicht. Diese Minimumsbildung kann für verschiedene Werte von  $a$  durchgeführt werden und man findet, dass der kleinste der so erhaltenen Minimalwerte von  $J_\phi$  im Falle  $a = 0,79 \text{ \AA}$  erreicht wird und den Betrag

$$J_\phi = -0,748 \frac{e_0^2}{2a_0} \quad (\text{Minimum}) \quad (14)$$

besitzt. Die zugehörigen Werte der Parameter  $L_x$  bzw.  $L_{yz}$  ergeben sich zu  $4,10 \text{ \AA}$  bzw. zu  $3,08 \text{ \AA}$ .

In einiger Näherung kann demgemäss die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffmolekelions durch die Wellenfunktion (12) eines Elektrons approximiert werden, das in einem Quaderkasten der Länge  $L_x = 4,10 \text{ \AA}$ , der Breite und Höhe  $L_{yz} = 3,08 \text{ \AA}$  eingesperrt ist. Der auf Grund dieses Kastenmodells sich ergebende Abstand  $2a$  zwischen den beiden Wasserstoffkernen beträgt  $2 \cdot 0,79 = 1,58 \text{ \AA}$ ; die Bindungsenergie, die man dem Modell zuzuordnen hat (Unterschied zwischen der Energie (14), die dem Kastenmodell des Wasserstoffmolekelions zuzuschreiben ist einerseits und der Energie (10) eines Systems, bestehend aus einem Kastenmodell des Wasserstoffatoms und einem davon isoliert gedachten ruhenden Wasserstoffkern andererseits), ist gleich  $0,164 e_0^2 / (2a_0)$  oder gleich  $51 \text{ kcal/Mol}$ . Die experimentellen Werte von Kernabstand bzw. Bindungsenergie sind (übereinstimmend mit dem Ergebnis der exakten quantenmechanischen Betrachtung von *Burrau*<sup>1)</sup>)  $1,05 \text{ \AA}$  bzw.  $61 \text{ kcal/Mol}$ . Diese Werte unterscheiden sich um etwa 50% bzw. um etwa 20% von den entsprechenden, oben erhaltenen Beträgen  $1,58 \text{ \AA}$  bzw.  $51 \text{ kcal/Mol}$ . Da das Kastenmodell eine nur sehr rohe Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse liefert, darf die erhaltene ungefähre

<sup>1)</sup> *Ø. Burrau*, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab. **7**, 1 (1927); *E. A. Hylleraas*, Z. f. Physik **71**, 739 (1931); *G. Jaffé*, Z. f. Physik **87**, 535 (1934).

Übereinstimmung der auf Grund dieses Modells sich ergebenden Werte von Kernabstand und Bindungsenergie mit der Erfahrung als recht befriedigend betrachtet werden.

### 3. Wasserstoffatom im $2p_z$ -Zustand.

Die Wellenfunktion  $\psi_{2p_z}$  des Elektrons eines Wasserstoffatoms, das sich im  $2p_z$ -Zustand befindet, ist antisymmetrisch in bezug auf die  $xy$ -Ebene des in Abschnitt 1 eingeführten Koordinatensystems. Es sei nun  $\Phi$  eine der Normierungsbedingung (3) genügende, antisymmetrisch in bezug auf die  $xy$ -Ebene liegende, im übrigen aber beliebig wählbare Funktion von  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Nach dem Variationsprinzip ist dann  $J_\Phi \geq E_2$ , wobei  $J_\Phi$  wiederum durch Gleichung (2) gegeben ist und  $E_2$  die Energie des Atoms im betrachteten angeregten Zustand darstellt. Der Wert  $J_\Phi$  ist also um so kleiner, je besser sich die antisymmetrische Funktion  $\Phi$  an die Wellenfunktion  $\psi_{2p_z}$  anschmiegt.

Bekanntlich ist:

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a_0^3} \frac{z}{a_0} e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{2a_0}}, \quad (15)$$

$$E_2 = -0,25 \frac{e_0^2}{2a_0}. \quad (16)$$

Als Testfunktion kann nun die antisymmetrisch in bezug auf die  $xy$ -Ebene stehende Funktion

$$\Phi = \sqrt{\frac{8}{L_{xy}^2 L_z}} \left( \cos \pi \frac{x}{L_{xy}} \right) \left( \cos \pi \frac{y}{L_{xy}} \right) \left( \sin 2\pi \frac{z}{L_z} \right) \text{ im Bereich } -\frac{L_{xy}}{2} < x < +\frac{L_{xy}}{2} \quad (17)$$

$$-\frac{L_{xy}}{2} < y < +\frac{L_{xy}}{2}$$

$\Phi = 0$  anderswo

$$-\frac{L_z}{2} < z < +\frac{L_z}{2}$$

verwendet werden. (17) stellt die normierte Wellenfunktion eines Elektrons dar, das sich in einem quaderförmigen Hohlraum (Länge und Breite  $L_{xy}$ , Höhe  $L_z$ ) befindet (in dessen Innern konstante potentielle Energie herrscht) und das sich in dem Quantenzustand aufhält, in welchem sich in der  $z$ -Richtung eine ganze Welle, in der  $x$ - und der  $y$ -Richtung je eine Halbwelle zwischen gegenüber liegenden Kastenwänden einstellt. Die Mitte dieses fiktiven Kastens fällt in den Ursprung des betrachteten Koordinatensystems.

Indem wir (17) in (2) einführen, ergibt sich der Ausdruck

$$J_\Phi = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{2}{L_{xy}^2} + \frac{4}{L_z^2} \right) - \int \frac{e_0^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \Phi^2 d\tau \quad (\Phi \text{ gemäss (17)}). \quad (18)$$

Durch Variation nach  $L_{xy}$  und  $L_z$  folgt als Minimalwert der Grösse  $J_\Phi$  der Betrag

$$J_\Phi = -0,153 \frac{e_0^2}{2a_0}. \quad (19)$$

Die zugehörigen Werte der Parameter  $L_{xy}$  bzw.  $L_z$  ergeben sich zu 9,5 Å bzw. 11,0 Å. Der Mittelwert des Abstandes  $r$  des Elektrons vom Kern ergibt sich auf Grund des Modells zu  $\bar{r} = 6,62 a_0$ , und weiter wird  $(1/\bar{r}) = 1/(6,54 a_0)$ ; in Wirklichkeit ist  $\bar{r} = 5 a_0$  und  $(1/\bar{r}) = 1/(4 a_0)$ .

In einiger Näherung kann also die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms im  $2p_z$ -Zustand durch die Wellenfunktion eines Elektrons approximiert werden, das in einem Quaderkasten (Länge und Breite 9,5 Å, Höhe 11,0 Å) eingeschlossen ist und sich im zweitenergieärmsten Quantenzustand befindet. Der Wert (19) der Ionisierungsenergie dieses Modells erreicht etwa  $\frac{3}{5}$  des Betrages (16) der Ionisierungsenergie, die dem Wasserstoffatom im betrachteten Zustand tatsächlich zuzuschreiben ist.

Denkt man sich die Kernladung  $Z$  fach vergrößert, so ergeben sich an Stelle der oben angeführten Werte  $L_{xy} = 9,5 \text{ \AA}$  und  $L_z = 11,0 \text{ \AA}$  die Beträge  $L_{xy} = 9,5 \cdot (1/Z) \text{ \AA}$ ,  $L_z = 11,0 \cdot (1/Z) \text{ \AA}$ , und an Stelle von (19) wird  $J_\phi = -0,153 Z^2 e_0^2 / (2 a_0)$ . Da im Falle des  $2p_z$ -Elektrons eines Kohlenstoffatoms die effektive Kernladungszahl  $Z$  nach Slater<sup>1)</sup> gleich 3,25 zu setzen ist, folgt dort  $L_{xy} = 2,9 \text{ \AA}$ ,  $L_z = 3,4 \text{ \AA}$ ; dieses Ergebnis liefert uns einen Anhaltspunkt über die ungefähren Abmessungen, die im Falle einer Farbstoffmolekel dem fiktiven  $\pi$ -Elektronenkasten erteilt werden müssen, den man sich der mesomeren Kette der Molekel entlang denkt.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York sowie dem *Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit Betrachtungen über die Lichtabsorption organischer Farbstoffe stellt sich die Frage nach dem Grad der Näherung, welcher dadurch erreicht wird, dass man die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms im Normalzustand durch die Wellenfunktion eines Elektrons ersetzt denkt, das im Innern eines würfelförmigen Hohlraums eingeschlossen ist und sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Es zeigt sich, dass die beste Approximation dieser Art dadurch erreicht wird, dass dem fiktiven Würfelkasten, den man sich um den Wasserstoffkern gelegt denkt, eine Kantenlänge von 3,8 Å erteilt wird.

Die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms im  $2p$ -Zustand kann in analoger Weise durch die Wellenfunktion eines Elektrons approximiert werden, das im Innern eines Quaderkastens (Länge und Breite je 9,5 Å, Höhe 11,0 Å) eingeschlossen ist und sich im zweitenergieärmsten Quantenzustand befindet.

Ebenso lässt sich als Approximation der Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffmolekelions die Wellenfunktion eines

<sup>1)</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).

Elektrons verwenden, das im Innern eines quaderförmigen Hohlraums (Länge 4,1 Å, Breite und Höhe je 3,1 Å) eingeschlossen ist und sich im energieärmsten Quantenzustand aufhält; dabei hat man sich vorzustellen, dass die beiden Wasserstoffkerne auf der Längsachse des Kastens symmetrisch in bezug auf die Kastenmitte angeordnet sind. Dem beschriebenen rohen Kastenmodell des Wasserstoffmolekelions hat man einen Kernabstand, der sich um etwa 50% und eine Bindungsenergie, die sich um etwa 20% vom Erfahrungswert unterscheidet, zuzuschreiben.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

---

## 142. Über die katalytische Debenzylierung von sekundären Aminen.

1. Mitteilung über Hydrogenolyse von H. Dahn und U. Solms.

(29. III. 52.)

In einer systematischen Studie stellte *Birkofer*<sup>1)</sup> fest, dass tertiäre Derivate des Benzylamins leicht durch hydrierende Spaltung in Toluol und ein entsprechendes sekundäres Amin zerlegt werden, dass dagegen sekundäre Benzylamine nur dann der Hydrogenolyse unterliegen, wenn der Stickstoff an einem aromatischen Kern oder in  $\alpha$ -Stellung zu einer aliphatischen Carboxylgruppe steht (Beispiele: Benzylanilin, N-Benzyl-glycin). Die meisten Literaturangaben sind im Einklang mit diesem Befund; es fanden sich jedoch auch Beispiele, in denen andersartige sekundäre Benzylamine der Hydrogenolyse unterworfen werden konnten. *Stoll, Peyer & Hofmann*<sup>2)</sup> beschrieben die Spaltung von D- und L-N-Benzyl-alaninol und analogen Verbindungen zu den entsprechenden Aminoalkoholen und Toluol; *Eisleb & Ehrhart*<sup>3)</sup> spalteten aus I und analogen tertiären Dibenzylaminen 2 Mol Toluol ab und erhielten das primäre Amin II in einer Reaktion, die über die Stufe des sekundären Amins verlaufen musste. Unter verschärften Bedingungen (erhöhter Druck, erhöhte Temperatur) konnten auch andere sekundäre Benzylamine gespalten werden<sup>4)</sup>. — Da die katalytische Debenzylierung für die Herstellung von primären Aminen von Interesse schien, sollte untersucht werden, ob und wie weit sich diese Spaltung sekundärer Amine verallgemeinern liess.

<sup>1)</sup> *L. Birkofer*, B. **75**, 429 (1942).

<sup>2)</sup> *A. Stoll, J. Peyer & A. Hofmann*, Helv. **26**, 929 (1943).

<sup>3)</sup> *O. Eisleb & G. Ehrhart*, DRP. 550762; Frdl. **19**, 1422.

<sup>4)</sup> *R. Baltzly & J. S. Buck*, Am. Soc. **65**, 1984 (1943).