

198. Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen II.

Teil C. Farbstoffe vom Acridintypus

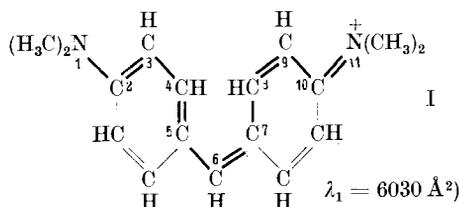
von Wernhard Huber, Hans Kuhn und Walter Huber.

(18. VIII. 53.)

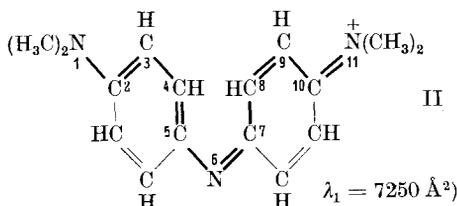
1. Problemstellung und Ergebnisse.

a) Zustände der π -Elektronen und Lagen der Absorptionsmaxima der Farbstoffe I bis VI.

In Teil IIB¹⁾ wurde die Verschiebung des Maximums der langwelligeren Absorptionsbande betrachtet, welche beispielsweise beim Übergang von *Michler's* Hydrolblau (I)



zu *Bindschedler's* Grün (II)



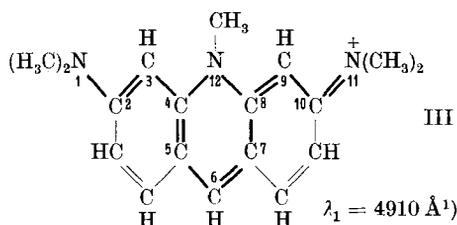
eintritt. II unterscheidet sich von I nur durch das Vorhandensein eines N-Atoms statt der CH-Gruppe in Stellung 6. Es wurde die Modellvorstellung zugrunde gelegt, dass in beiden Molekeln die insgesamt 12 π -Elektronen, welche den Atomen 1 bis 11 angehören, die in den Strukturformeln durch kräftig dargestellte Bindungsstriche miteinander verknüpft sind, ein unverzweigtes eindimensionales Elektronengas bilden, dessen Ladungswolke sich den genannten Atomen entlang erstreckt (Fig. 1a). Die beim Übergang von I nach II auftretende Verschiebung des Absorptionsmaximums konnte auf eine durch das hinzutretende Stickstoffatom hervorbrachte Störung des Elektronengases zurückgeführt werden. Es wurde gezeigt, dass bei Einführen

¹⁾ H. Kuhn, Helv. **34**, 2371 (1951).

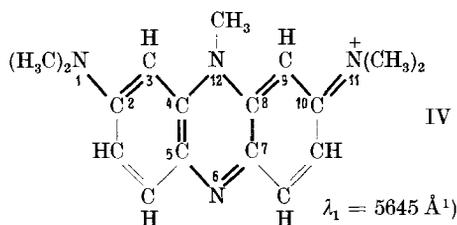
²⁾ E. B. Knott, Soc. **1951**, 1024.

dieses elektronenhungrigen Heteroatoms eine Erniedrigung der Energieniveaus der einzelnen π -Elektronenzustände eintritt, die um so ausgeprägter ist, je stärker die Ladungswolke eines Elektronenzustandes an der Stelle konzentriert ist, an welcher das Stickstoffatom eingeführt wird. Es konnte festgestellt werden, dass die betrachteten Verschiebungen der Energieniveaus der Elektronenzustände zu Verschiebungen der Absorptionsmaxima führen, von der Grösse, wie sie tatsächlich beobachtet werden.

Verschiebungen von ähnlicher Grösse wie in den betrachteten Fällen werden durch Brückenbildung zwischen den Atomen 4 und 8 (Formeln I und II) hervorgerufen. Beim Übergang von *Michler's* Hydrolblau (I) zu Acridinorange (III) findet eine hypsochrome Ver-



schiebung um 1120 \AA statt. Entsprechend verschiebt sich das Absorptionsmaximum beim Übergang von *Bindschedler's* Grün (II) zum Azin (IV) um 1605 \AA nach kürzeren Wellen. Diese Verschiebungen sind offenbar mit der durch die Brückenbildung hervorgerufenen Verzweigung des Elektronengases verknüpft.



Um zu einer quantitativen Deutung dieses Sachverhalts zu gelangen, legen wir die Modellvorstellung zugrunde, dass die π -Elektronen in den Farbstoffen III und IV ein verzweigtes eindimensionales Elektronengas²⁾ bilden, dessen Ladungswolke sich den Atomen entlang erstreckt, die in den Strukturformeln durch kräftig angedeutete Bindungsstriche miteinander verknüpft sind (Fig. 1b). Wie in Teil IIB bleiben auch in der vorliegenden Arbeit die π -Elektronen, welche denjenigen Doppelbindungen angehören, die in den Formeln schwach angedeutet sind, noch unberücksichtigt. Eine Berücksichtigung der zu-

¹⁾ *M. J. S. Dewar, Soc. 1950, 2329.*

²⁾ *H. Kuhn, Helv. 32, 2247 (1949); Z. El. Ch. 55, 220 (1951).*

das Energieniveau des Zustandes Nr. 6, dessen Ladungswolke am betrachteten Orte eine Nullstelle besitzt, bei Vorhandensein der Potentialsenke praktisch genommen gleich hoch liegen wie bei Fehlen derselben, da sich das betreffende Elektron am Orte der Senke praktisch nie aufhält.

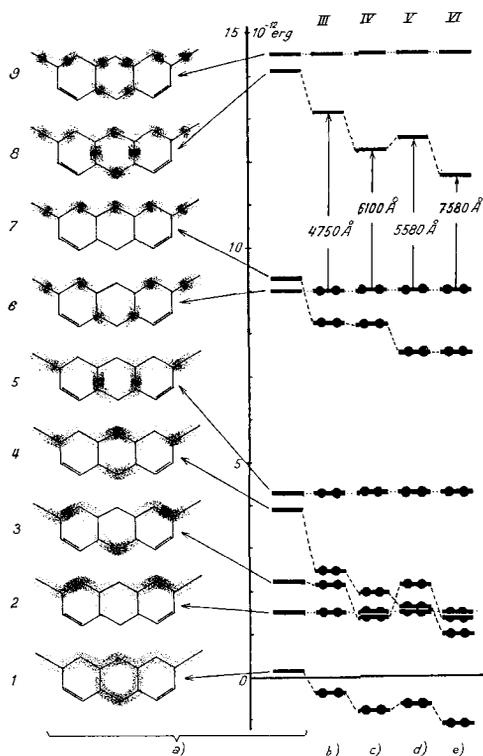


Fig. 2.

Farbstoffe III, IV, V und VI. Elektronenwolken und Energieniveaus der einzelnen π -Elektronenzustände.

a) Störung durch Heteroatome vernachlässigt. b) c) d) e) Störung durch Heteroatome berücksichtigt. Die Störung bringt eine Abwärtsverschiebung der Energieniveaus aller Zustände mit sich, deren Elektronenwolken an den Orten der Heteroatome Anhäufungsstellen aufweisen. b) Farbstoff III, c) Farbstoff IV, d) Farbstoff V, e) Farbstoff VI.

Bei der quantitativen Untersuchung (siehe Abschnitt 2) haben wir wie in Teil IIB die vereinfachende Modellvorstellung zugrunde gelegt, dass die an den Stellen der Stickstoffatome angebrachten Potentialsenken sehr schmal und sehr tief seien. Wie dort wurde das Näherungsverfahren der Störungstheorie zugrunde gelegt und angenommen, dass der Parameter $V_1 a$ (V_1 Tiefe der Potentialsenke, a halbe Breite der Senke) im Falle eines Stickstoffatoms, das an zwei Nachbaratome geknüpft ist (und das daher bei Wegnahme der π -Elektronen

eine einfache positive Elementarladung trägt), den Wert $(V_1 a)_{N^+} = 2,3 \cdot 10^{-20}$ erg cm besitze, während im Falle eines Stickstoffatoms, das an drei Nachbaratome gebunden ist (und das daher bei Wegnahme der π -Elektronen zweifach positiv geladen ist), $(V_1 a)_{N^{2+}} = 3,14 \cdot 10^{-20}$ erg cm sei.

Auf Grund dieser Modellvorstellungen ergeben sich dann im Falle des Farbstoffs III bzw. IV die in Fig. 2b bzw. Fig. 2c angedeuteten Energieniveaus, die gegenüber den Niveaus von Fig. 2a, die bei Vernachlässigung des Einflusses der Stickstoffatome gefunden wurden, etwas verschoben und z. T. in ihrer Reihenfolge vertauscht sind.

Im Normalzustand werden die 14 π -Elektronen¹⁾ der betrachteten Farbstoffe III und IV die untersten sieben Niveaus besetzen und die langwellige Absorptionsbande wird mit dem Übergang eines Elektrons aus Niveau Nr. 6 (Fig. 2b, c) nach Niveau Nr. 8 verknüpft sein. Aus dem Energieunterschied $\Delta E_1 = E_8 - E_6$ zwischen den beiden Niveaus lassen sich auf Grund der *Bohr*'schen Frequenzbeziehung die Wellenlängen λ_1 der langwelligen Absorptionsbanden der beiden Farbstoffe ermitteln. Im Falle des Farbstoffs III ergibt sich so, wie bereits mitgeteilt wurde²⁾, der Wert $\lambda_1 = 4750 \text{ \AA}$, welcher mit dem experimentellen Betrag $\lambda_1 = 4910 \text{ \AA}$ näherungsweise übereinstimmt, und bei Farbstoff IV folgt theoretisch $\lambda_1 = 6100 \text{ \AA}$, während der Wert $\lambda_1 = 5645 \text{ \AA}$ beobachtet wird.

Denken wir uns im Farbstoff III bzw. IV die $>N-CH_3$ -Brücke in Stellung 12 durch ein O-Atom ersetzt, so ergibt sich der Farbstoff V (Pyronin G) bzw. das Azaderivat VI (Capriblau).

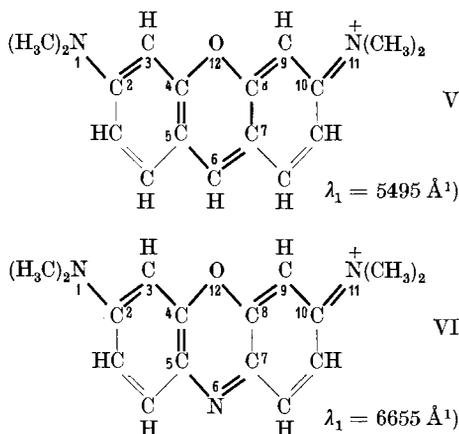
Da Sauerstoff elektronegativer ist als Stickstoff, muss erwartet werden, dass bei Ersatz des N-Atoms durch das O-Atom das Energie-

¹⁾ Insgesamt zehn π -Elektronen werden durch die fünf kräftig dargestellten Doppelbindungen, die vier weiteren Elektronen durch die im Formelbild nicht bezeichneten einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen 1 und 12 (Formeln III und IV) formelmässig dargestellt.

Wie in Teil IIB, S. 2373, eingehend begründet wurde, sind die einsamen Elektronenpaare an den N-Atomen 6 der Farbstoffe II und IV nicht zum π -Elektronengas zu zählen, genau so wenig wie die zur Bildung der C—H-Bindung an den Stellen 6 der Farbstoffe I und III verwendeten Elektronen; sämtliche der betrachteten Elektronen besetzen die stabilen sp_{xPy} -Hybridzustände und stehen für das π -Elektronengas daher nicht zur Verfügung. Diese Tatsache ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Nikitine* (*J. Chim. Phys.* **49**, 180 (1952)) übersehen worden. Jene Arbeit gründet auf der Annahme, dass das einsame Elektronenpaar am mittleren Stickstoffatom von Methylenblau (einem Farbstoff, der sich von IV nur durch das Vorhandensein eines S-Atoms an Stelle der $>N-CH_3$ -Gruppe 12 unterscheidet) zum π -Elektronengas hinzuzuzählen sei. Da diese Annahme aus den oben erwähnten Gründen physikalisch nicht sinnvoll ist, muss die in der erwähnten Arbeit gefundene gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment als illusorisch betrachtet werden, ähnlich wie die Übereinstimmungen, die in früheren Arbeiten desselben Autors, welche an anderer Stelle (*H. Kuhn & W. Huber*, *J. Chim. Phys.* **48**, 381 (1951)) kritisch geprüft wurden, erhalten worden sind. Dasselbe gilt für die soeben erschienenen Arbeiten von *Nikitine & Komoss* (*C. r.* **236**, 62, 279 (1953)).

²⁾ *H. Kuhn*, *Chimia* **6**, 221 (1952).

niveau des Zustandes Nr. 8 (Fig. 2) sinkt, während dasjenige des Zustandes Nr. 6 praktisch genommen unverändert bleibt (die Elektrodichten des ersten dieser Zustände besitzt nämlich im betrachteten Punkte 12 ein Maximum, diejenige des zweiten Zustandes eine Nullstelle). Beim Übergang von III nach V und ebenso beim Übergang von IV nach VI muss also eine Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen erwartet werden. Eine solche Verschiebung wird tatsächlich beobachtet.



Bei der quantitativen Betrachtung legen wir im Anschluss an eine vorangehende Arbeit²⁾ die Annahme zugrunde, dass die Tiefe der am elektronenhungrigen N- oder O-Atom angebracht zu denkenden Potentialsenke proportional der Differenz zwischen der Slater'schen effektiven Ladungszahl des betreffenden Atoms und derjenigen eines Kohlenstoffatoms sei, und setzen demgemäss

$$(V_1 a)_{O^{++}} = (V_1 a)_{N^{++}} \frac{Z_{\text{eff}, O^{++}} - Z_{\text{eff}, C^+}}{Z_{\text{eff}, N^{++}} - Z_{\text{eff}, C^+}} \quad (1)$$

Nach Slater³⁾ ergeben sich die Beträge $Z_{\text{eff}, O^{++}} = 4,9$; $Z_{\text{eff}, N^{++}} = 4,25$; $Z_{\text{eff}, C^+} = 3,25$. Ferner ist, wie oben erwähnt wurde, $(V_1 a)_{N^{++}} = 3,14 \cdot 10^{-20}$ erg cm. Durch Einführen dieser Werte in (1) folgt der Betrag $(V_1 a)_{O^{++}} = 5,2 \cdot 10^{-20}$ erg cm.

Unter Benützung dieses Zahlenwerts lässt sich in derselben Weise wie im Falle der Farbstoffe III und IV die Wellenlänge λ_1 des Maximums der langwelligen Absorptionsbande von V und VI ermitteln. Im Falle des Farbstoffs V folgt so der Betrag $\lambda_1 = 5580 \text{ \AA}$, welcher mit dem experimentellen Wert $\lambda_1 = 5495 \text{ \AA}$ gut übereinstimmt. Bei Farbstoff VI ergibt sich der Wert $\lambda_1 = 7580 \text{ \AA}$, während experimentell der Betrag $\lambda_1 = 6655 \text{ \AA}$ gefunden wird.

¹⁾ L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Physics **14**, 275 (1942).

²⁾ H. Kuhn, Exper. **9**, 41 (1953).

³⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).

Die erhaltenen Ergebnisse seien in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Darin bedeutet beispielsweise $\Delta\lambda_{I \rightarrow II}$ die Verschiebung, welche das Absorptionsmaximum beim Übergang von Farbstoff I zu Farbstoff II erfährt.

	$\Delta\lambda_{I \rightarrow III}$		$\Delta\lambda_{III \rightarrow V}$	
I	– 1120 Å (exper.) – 1280 Å (theor.)	III	585 Å (exper.) 830 Å (theor.)	V
$\Delta\lambda_{I \rightarrow II}$		$\Delta\lambda_{III \rightarrow IV}$		$\Delta\lambda_{V \rightarrow VI}$
1220 Å (exper.) 1330 Å (theor.)		735 Å (exper.) 1350 Å (theor.)		1160 Å (exper.) 2000 Å (theor.)
II		IV		VI

b) Intensitäten (f-Werte) der Absorptionsbanden der Farbstoffe III bis VI.

Es ist von Interesse, neben der Lage auch die Intensität der langwelligen Absorptionsbande im Falle der betrachteten Farbstoffe zu kennen. Als übliches Mass der Intensität verwenden wir den f-Wert der Bande, eine Grösse, die der Fläche proportional ist, welche von der Absorptionskurve mit der Frequenzachse eingeschlossen wird. Nach Teil IIA lässt sich der f-Wert einer Bande bei Kenntnis der beiden Wellenfunktionen, welche das für die Absorption im Bereich dieser Bande verantwortliche Elektron vor und nach dem Elektronensprung besitzt, angeben. Zur angenäherten Ermittlung der f-Werte der langwelligen Absorptionsbanden der Farbstoffe III bis VI haben wir als Näherungen für die erwähnten Wellenfunktionen die bei Vernachlässigung der Störung durch die Heteroatome sich ergebenden einfachen Sinuswellenfunktionen verwendet. Auf Grund des in Teil IIA, Seite 1318ff., beschriebenen Verfahrens gelangte man damit zu den f-Werten 0,59 (Farbstoff III), 0,46 (Farbstoff IV), 0,51 (Farbstoff V), 0,37 (Farbstoff VI); empirisch werden durch Ausmessen der langwelligen Absorptionsbande und bei Benützung der in Teil IIA, Seite 1309, stehenden Gleichung (4) im Falle der betrachteten Farbstoffe die f-Werte 0,6¹⁾ (Farbstoff III), 0,49¹⁾ (Farbstoff IV), 0,6¹⁾ (Farb-

¹⁾ Über den genauen Absorptionsverlauf der Farbstoffe III, IV und V fehlen nähere Angaben. Der angeführte f-Wert von Farbstoff III wurde durch Ausmessen der von V. Zanker (Z. Physik. Ch. (A) **199**, 225 (1952)) gegebenen Absorptionsbande von Acridinorange NO erhalten. Acridinorange NO unterscheidet sich von III allein dadurch, dass am N-Atom Nr. 12 ein H-Atom an Stelle der CH₃-Gruppe sitzt. Das Absorptionsmaximum von Acridinorange NO liegt genau an derselben Stelle wie dasjenige von III (V. Zanker, l. c.; P. Ramart-Lucas, M. Grumez & M. Martinoff, Bl. **8**, 554 (1941)). Dies ist auf Grund der oben beschriebenen Modellvorstellungen auch zu erwarten.

Im Falle von Farbstoff IV bezieht sich der angegebene f-Wert auf Phenosafranin, das von L. Michaelis & S. Granick, Am. Soc. **67**, 1212 (1945), untersucht wurde. Phenosafranin unterscheidet sich von IV nur darin, dass am N-Atom Nr. 12 an Stelle der CH₃-Gruppe eine C₆H₅-Gruppe vorhanden ist und dass an den N-Atomen Nr. 1 und 11 H-Atome

stoff V), 0,66¹⁾ (Farbstoff VI) erhalten, welche mit den oben gegebenen, theoretisch gewonnenen Beträgen in befriedigender Übereinstimmung stehen.

c) Dichte der Gesamtwolke der π -Elektronen.

Im Zusammenhang mit Fragen über das reaktive Verhalten der untersuchten Körper ist es von Interesse, die im Normalzustand vorhandene Dichte der π -Elektronen an den verschiedenen Stellen des mesomeren Systems zu kennen. Die Gesamt- π -Elektronendichte, also die Überlagerung der Elektronendichten aller besetzten Zustände (Fig. 2; Zustände 1 bis 7) ist in Fig. 3 durch Punktierung veranschaulicht. Zur weiteren Kennzeichnung ist in der Figur bei jedem Atom und jeder Bindung des mesomeren Systems ein Zahlenwert angebracht, welcher näherungsweise angibt, wieviele π -Elektronen am betreffenden Atom bzw. im Intervall zwischen den zwei durch die betreffende Bindung verknüpften Atomen anzutreffen sind. Diese Zahlenwerte stellen die Beträge dar, welche die Grösse

$$21(\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2 + \psi_4^2 + \psi_5^2 + \psi_6^2 + \psi_7^2) \quad (2)$$

an den Stellen der einzelnen Atome bzw. an den Orten der Mitten zwischen je zwei miteinander verknüpften Atomen des mesomeren Systems besitzt²⁾. Als Näherungen für die Wellenfunktionen ψ_1 bis ψ_7 wurden wie bei Ermittlung der f-Werte die bei Vernachlässigung der Störung durch Heteroatome sich ergebenden Sinuswellenfunktionen zugrunde gelegt.

Aus der Fig. ist zu erkennen, dass hier (wie bei symmetrischen Polymethinen mit unverzweigtem Elektronengas) entlang der Kette abwechselungsweise Atome auftreten, an welchen die π -Elektronendichte relativ gross ist (Atome 3, 5, 7, 9, 12), und Atome, an welchen diese Dichte relativ klein ist (Atome 2, 4, 6, 8, 10). Die π -Elektronen-

an Stelle von CH_3 -Gruppen sitzen. Das Absorptionsmaximum liegt bei ähnlichen Wellenlängen wie dasjenige von IV (es ist $\lambda_1 = 5320 \text{ \AA}$).

Im Falle von Farbstoff V bezieht sich der angegebene f-Wert auf Rhodamin B (Messungen von *J. Auschkap*, Acta Univ. Latviensis (Chem.) **1**, 279 (1930)), welches am C-Atom Nr. 6 eine HOOC_6H_4 -Gruppe und an den N-Atomen Nr. 1 und 11 C_2H_5 -Gruppen an Stelle von CH_3 -Gruppen trägt, im übrigen aber dieselbe Struktur wie V besitzt. Das Absorptionsmaximum von Rhodamin B liegt fast an derselben Stelle des Spektrums wie dasjenige von V (es ist $\lambda_1 = 5550 \text{ \AA}$).

¹⁾ Nach Messungen von *L. Michaelis & S. Granick*, Am. Soc. **67**, 1212 (1945).

²⁾ Es ist zu erwarten, dass die Summe der Beträge, welche die Grösse (2) an den Stellen der Atome 1 bis 12 besitzt, ungefähr gleich der Zahl der π -Elektronen, die dem Gas angehören, also ungefähr gleich 14 ist; tatsächlich ist diese Summe gleich $2 \cdot 0,80 + 2 \cdot 1,29 + 2 \cdot 1,43 + 2 \cdot 0,71 + 2 \cdot 1,27 + 1,02 + 1,33 = 13,35$. Dasselbe ist für die Summe der Beträge zu erwarten, welche die Grösse (2) in den Mitten der Bindungen besitzt, welche die Atome 1 bis 12 verknüpfen; diese Summe ist gleich $2 \cdot 1,56 + 2 \cdot 1,12 + 2 \cdot 1,19 + 2 \cdot 1,01 + 2s0,90 + 2s1,20 = 13,96$. (Die Tatsache, dass der oben erhaltene Wert 13,35 bedeutend stärker vom erwarteten Wert 14 abweicht als der anschliessend gefundene Wert 13,96 beruht darauf, dass im eindimensionalen Elektronengasmodell die Normierung im Falle von Verzweigungen nicht ganz sinngemäss vorgenommen wird.)

dichte in der Mitte zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Atomen ist wie im Falle der symmetrischen Polymethine entlang dem gesamten mesomeren System ungefähr gleich gross, und es treten nicht wie etwa bei den Polyenen abwechselungsweise Atompaaire auf, zwischen welchen grössere, und solche, zwischen welchen kleinere π -Elektronendichte herrscht. Aus dieser Tatsache geht hervor, dass es gerechtfertigt war, im vorangehenden (wie bei Behandlung der symmetrischen Polymethine (Teil I)) die Modellvorstellung zugrunde zu legen, dass die potentielle Energie eines π -Elektrons, der mesomeren Kette von Kohlenstoffatomen entlang konstant sei.

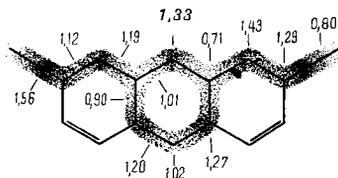


Fig. 3.

Gesamtwolke der π -Elektronen im Grundzustand der Molekel (Überlagerungsprodukt der Wolken 1 bis 7 von Fig. 2a). Die Zahlenwerte geben die Zahl der π -Elektronen an, die auf jedes einzelne Atom bzw. jede einzelne Bindung des mesomeren Systems entfallen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die auf Grund der beschriebenen Betrachtungsweise erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich Lage und Intensität der langwelligen Absorptionsbande der untersuchten Farbstoffe eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung aufweisen, trotzdem verschiedene nur ungefähr zutreffende Annahmen eingeführt worden sind: Die Betrachtung gründet auf der eingangs erwähnten sehr rohen Modellvorstellung eines eindimensionalen, allein an den Stellen der Heteroatome gestörten Elektronengases. Ferner wurde bei der quantitativen Behandlung des Einflusses, welcher von den Heteroatomen auf die Lagen der Absorptionsmaxima ausgeübt wird, ein Näherungsverfahren (die Störungstheorie) angewendet, dessen Gültigkeitsbereich in den untersuchten Fällen genau genommen bereits überschritten ist und das daher, wie in Teil IIB ausführlich gezeigt wurde, nur unter gewissen Vorbehalten auf diese Fälle angewendet werden darf. Schliesslich wurden bei Ermittlung der f -Werte und der Elektronendichteverteilungen die bei Vernachlässigung der Störung durch Heteroatome folgenden Wellenfunktionen statt der etwas davon abweichenden Wellenfunktionen, welche sich bei Berücksichtigung dieser Störung ergeben würden, zugrunde gelegt.

Eine Verfeinerung der Betrachtungsweise (wie sie in Teil IIB im Falle unverzweigter Elektronengase durchgeführt wurde) könnte leicht auf die im vorangehenden betrachteten Systeme übertragen werden. Wir verzichten hier auf die Durchführung einer solchen verfeinerten Behandlung, da es nun möglich ist, mit Hilfe eines elektrischen Ana-

logierechengerätes Energiewerte und Wellenfunktionen von Elektronen in Potentialfeldern der betrachteten Art exakt zu ermitteln, die ins Auge gefassten Verfeinerungen also unter Umgehung komplizierter numerischer Auswertungen mühelos vorzunehmen¹⁾.

2. Quantitative Behandlung.

a) Empirische Ermittlung des Längeninkrements α' im Falle der Farbstoffe II bis VI aus der Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffs I.

Nach Teil I, Gl. (10) ist im Falle eines ungestörten, unverzweigten Elektronengases die Anregungsenergie ΔE , gegeben durch die Beziehung:

$$\Delta E_1 = \frac{h^2}{8 m L^2} (N+1). \quad (3)$$

Die Wellenlänge λ_1 des langwelligsten Absorptionsmaximums ergibt sich hieraus zu:

$$\lambda_1 = \frac{h c}{\Delta E_1} = \frac{8 m c}{h} \frac{L^2}{N+1}, \quad (4)$$

wobei h das *Planck'sche* Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, N die Zahl der π -Elektronen, die dem Gas angehören, und L die Länge des Elektronengases darstellt. Im betrachteten Fall ist $N = 12$ und $L = 10 l + 2 \alpha'$, wobei l den CC-Anderthalbbindungsabstand darstellt (10 l also den [entlang dem Zickzackweg der Kette gemessenen] Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen an den Enden der Polymethinkette bedeutet) und α' die Strecke ist, um welche das Elektronengas über die Mitte jedes Stickstoffatoms hinausragt. Der Wert der Grösse α' hängt von der Art der Substituenten der beiden Stickstoffatome ab; im Falle der Farbstoffe I bis VI, welche Methylgruppen an jedem der Stickstoffatome, zwischen welchen sich die mesomere Kette erstreckt, tragen, wird also der Grösse α' je derselbe Wert zuzuschreiben sein. Da für die nachfolgende Ermittlung der Lagen der Absorptionsmaxima der Farbstoffe II bis VI eine möglichst präzise Angabe über die Grösse α' erwünscht ist, ermitteln wir α' empirisch aus der Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes I. Durch Einführen der oben genannten Beträge $\lambda_1 = 6030 \text{ \AA}$, $N = 12$, sowie der üblichen Zahlenwerte der Grössen m , c und h in (4) und Auflösung nach L folgt $L = 15,42 \text{ \AA}$; da andererseits $L = 10 l + 2 \alpha'$ und $l = 1,39 \text{ \AA}$ ist, ergibt sich schliesslich der Wert $\alpha' = 0,76 \text{ \AA} = 0,55 l$.

b) Berechnung der Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes II mit Hilfe der Störungstheorie (Näheres hierüber siehe Teil II B).

Wie oben erwähnt, legen wir die Modellvorstellung zugrunde, dass im Falle des Farbstoffes II in der Kettenmitte eine schmale und tiefe Potentialsenke (Tiefe V_1 , Breite $2a$) vorhanden sei. Nach der Störungstheorie bewirkt die Einführung einer solchen Potentialsenke eine Verschiebung des Energieniveaus eines herausgegriffenen Elektronenzustandes um einen Betrag $E_{\text{stör}}$, wobei

$$E_{\text{stör}} = -2 (V_1 a)_{N+1} (\psi_{s=L/2})^2 \quad (5)$$

ist. Darin stellt $\psi_{s=L/2}$ den Wert dar, den die Wellenfunktion, die sich bei Vernachlässigung der Störung ergibt, an der Stelle der Senke besitzt. Nach Teil I ist im Falle des höchsten im Normalzustand des Moleküls besetzten Elektronenzustandes

$$\psi_s = \sqrt{2/L} \sin \frac{6 \pi s}{L}. \quad (6)$$

Darin ist s der Abstand eines herausgegriffenen Punktes der Strecke L vom Anfangspunkt dieser Strecke (Fig. 1 a). Es ist also $\psi_{s=L/2} = \sqrt{2/L} \sin 3\pi = 0$ und daher auch $E_{\text{stör}} = 0$. Im Falle des nächsthöheren Zustandes ist

$$\psi_s = \sqrt{2/L} \sin \frac{7 \pi s}{L}, \quad (7)$$

¹⁾ H. Kuhn & Walter Huber, Chim. 7 (1953) (im Druck). Weitere Arbeiten in Vorbereitung.

woraus sich ergibt

$$\psi_{s=L/2} = \sqrt{2/L} \sin \frac{7\pi}{2} = \sqrt{2/L}$$

und somit

$$E_{\text{stör}} = -2 (V_1 a)_{N^+} \cdot 2/L.$$

Nach Abschnitt 1 ist $(V_1 a)_{N^+} = 2,3 \cdot 10^{-20}$ erg cm und nach Abschnitt 2a $L = 15,42 \text{ \AA}$; somit ist:

$$E_{\text{stör}} = -2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{2}{15,42 \cdot 10^{-8}} = -0,596 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Die Energiedifferenz der beiden Elektronenzustände ergibt sich nach (3) bei Vernachlässigung der Störung zu

$$\frac{h^2}{8 m L^2} (N+1) = 3,293 \cdot 10^{-12} \text{ erg,}$$

bei Berücksichtigung derselben zu $\Delta E_1 = (3,293 - 0,596) \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 2,697 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$. Für die Wellenlänge λ_1 des Absorptionsmaximums folgt daraus der Betrag $\lambda_1 = hc/\Delta E_1 = 7360 \text{ \AA}$. Der experimentelle Wert (s. Abschnitt 1) beträgt 7250 \AA .

c) Farbstoffe III bis VI. Verzweigtes eindimensionales Elektronengasmodell.

α) *Behandlung unter Vernachlässigung der Störung durch Hetero-Atome.* Die Berechnungsweise ist vor einiger Zeit an mehreren Beispielen eingehend beschrieben worden¹⁾, und wir können uns daher hier auf eine kurze Darstellung beschränken.

Die Wellenfunktionen der π -Elektronen zerfallen in solche, die symmetrisch, und solche, die antisymmetrisch in bezug auf die Verbindungslinie der Atome 12 und 6 sind. Für die symmetrischen Wellenfunktionen gilt

$$\psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_1 \quad (8a) \qquad \psi_{s_3} = A_3 \cos \sqrt{\kappa E} s_3 \quad (8c)$$

$$\psi_{s_2} = A_2 \cos \sqrt{\kappa E} s_2 \quad (8b) \qquad \psi_{s_4} = A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_4 \quad (8d)$$

Für die antisymmetrischen Wellenfunktionen ist

$$\psi_{s_1} = B_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_1 \quad (9a) \qquad \psi_{s_3} = B_3 \sin \sqrt{\kappa E} s_3 \quad (9c)$$

$$\psi_{s_2} = B_2 \sin \sqrt{\kappa E} s_2 \quad (9b) \qquad \psi_{s_4} = -B_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_4 \quad (9d)$$

Die Bedeutung der Variablen s_1, s_2, s_3 und s_4 geht aus Fig. 1 b hervor. E ist die Energie eines Elektronenzustandes und ferner ist $\kappa = 8 \pi^2 m/h^2 = 16,386 \cdot 10^{26} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ sind Konstanten. Im Verzweigungspunkt 4 (Fig. 1 b) gelten die Bedingungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \psi_{s_1} &= \psi_{s_2} = \psi_{s_3} & (10) \\ \frac{d\psi_{s_1}}{ds_1} + \frac{d\psi_{s_2}}{ds_2} + \frac{d\psi_{s_3}}{ds_3} &= 0 & (11) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{für } s_1 = 3l + \alpha' = 3,55l \\ &s_2 = 2l \\ &s_3 = l. \end{aligned}$$

Ferner muss die Normierungsbedingung

$$\int_0^{3,55l} \psi_{s_1}^2 ds_1 + \int_{-2l}^{2l} \psi_{s_2}^2 ds_2 + \int_{-l}^l \psi_{s_3}^2 ds_3 + \int_0^{3,55l} \psi_{s_4}^2 ds_4 = 1 \quad (12)$$

gelten. Es folgt auf Grund der Beziehungen (8a, b, c, d), (10) und (11) für symmetrische Wellenfunktionen

$$\text{ctg } \sqrt{\kappa E} 3,55l - \text{tg } \sqrt{\kappa E} 2l - \text{tg } \sqrt{\kappa E} l = 0. \quad (13)$$

Für antisymmetrische Wellenfunktionen ergibt sich auf Grund von (9a, b, c, d) (10) und (11)

$$\text{ctg } \sqrt{\kappa E} 3,55l + \text{ctg } \sqrt{\kappa E} 2l + \text{ctg } \sqrt{\kappa E} l = 0. \quad (14)$$

¹⁾ H. Kuhn, Helv. 32, 2247 (1949); Z. El. Ch. 55, 220 (1951).

Die interessierenden (kleinsten) Werte von $\sqrt{\kappa E} l$, welche die Beziehung (13) erfüllen, sind:

$$0,2514; 0,8461; 1,123; 1,726; 2,122.$$

Die entsprechenden Werte von $\sqrt{\kappa E} l$, welche die Beziehung (14) erfüllen, lauten:

$$0,7048; 1,179; 1,698; 2,152.$$

Für jeden dieser Werte von $\sqrt{\kappa E} l$ lassen sich auf Grund der Beziehungen (8) bis (12) die zugehörigen Werte der Konstanten $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ berechnen. Die sich ergebenden Beträge sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die den einzelnen Werten von $\sqrt{\kappa E} l$ entsprechenden E-Werte sind in der Tabelle ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 1.

Zustände mit symmetrischer Wellenfunktion					
Nr. gemäss Fig. 2	$\sqrt{\kappa E} l$	$E \cdot 10^{12}$ erg	A_1/\bar{l}	A_2/\bar{l}	A_3/\bar{l}
1	0,2514	0,200	0,4162	0,3698	0,3344
3	0,8461	2,262	0,4006	-0,4623	0,0843
4	1,123	3,983	0,3274	0,3907	-0,5641
7	1,726	9,407	0,4625	0,0777	0,4782
8	2,122	14,223	0,2524	-0,5289	-0,4562
Zustände mit antisymmetrischer Wellenfunktion					
Nr. gemäss Fig. 2	$\sqrt{\kappa E} l$	$E \cdot 10^{12}$ erg	B_1/\bar{l}	B_2/\bar{l}	B_3/\bar{l}
2	0,7048	1,569	0,4419	0,2679	0,4081
5	1,179	4,390	0,3674	-0,4489	-0,3428
6	1,698	9,105	0,4182	0,4287	-0,1086
9	2,152	14,625	0,3735	-0,3970	0,4359

Den Angaben von Tab. 1 entsprechend ist in den Fig. 2a und 3 der Verlauf der Elektronendichte entlang der einzelnen Bindungen bildhaft angedeutet.

β) *Berücksichtigung der Störung des Elektronengases durch Heteroatome.* Farbstoff III: Wie oben erwähnt, nehmen wir an, dass an der durch ein Heteroatom besetzten Stelle 12 dieses Farbstoffes ein schmaler und tiefer Potentialtopf vorhanden sei und dass der Parameter V_1 a den Wert $(V_1 a)_{N^{++}} = 3,14 \cdot 10^{-20}$ erg cm besitze. Durch das Vorhandensein dieses Potentialtopfs werden die Lagen der Energie-Niveaus aller Elektronenzustände mit antisymmetrisch in bezug auf die Verbindungslinie der Atome 6 und 12 stehenden Wellenfunktionen nicht beeinflusst, dagegen erhalten die Energieniveaus aller Elektronenzustände mit *symmetrischer* Wellenfunktion eine Verschiebung um den Betrag (s. Gleichung (5))

$$E_{\text{stör}} = -2 (V_1 a)_{N^{++}} (\psi_{s_z=0})^2 = -2 (V_1 a)_{N^{++}} A_3^2. \quad (15)$$

Es ist also beispielsweise im Falle des Zustandes Nr. 8 gemäss Tab. 1

$$E_{\text{stör}} = -2 \cdot 3,14 \cdot 10^{-20} (-0,4562/\bar{l})^2 = -0,940 \cdot 10^{-12} \text{ erg},$$

die Energie des betreffenden Elektronenzustandes also gleich $(14,223 - 0,940) 10^{-12}$ erg = $13,283 \cdot 10^{-12}$ erg. Die in entsprechender Weise sich ergebenden Energien der weiteren Elektronenzustände sind in Fig. 2b zusammengestellt. Die der langwelligen Absorptions-

bande entsprechende Anregungsenergie (Unterschied zwischen der oben angeführten Energie des Zustandes Nr. 8 und der aus Tab. 1 zu entnehmenden Energie des Zustandes Nr. 6) ist daher gleich $(13,283 - 9,105) \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 4,178 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$. Es folgt daraus der in Abschnitt 1 angeführte Wert $\lambda_1 = h c / (4,178 \cdot 10^{-12} \text{ erg}) = 4750 \text{ \AA}$.

Farbstoff IV: Durch das an der Stelle 6 hinzutretende weitere Heteroatom tritt eine noch stärkere Verschiebung der Energieniveaus aller Zustände ein, die eine symmetrisch in bezug auf die Verbindungslinie der Atome 6 und 12 stehende Wellenfunktion besitzen. Da wir modellmässig annehmen, dass an der Stelle des Atoms 6 ein Potentialtopf mit dem Parameter $(V_1 a)_{N^+} = 2,3 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ vorhanden sei, folgt anstelle von (15)

$$E_{\text{Stör}} = -2 (V_1 a)_{N^{++}} (\psi_{s_2=0})^2 - 2 (V_1 a)_{N^+} (\psi_{s_2=0})^2 = -2 (V_1 a)_{N^{++}} A_3^2 - 2 (V_1 a)_{N^+} A_2^2. \quad (16)$$

Im Falle des Zustandes Nr. 8 wird also (wie man aus Tab. 1 entnimmt)

$$E_{\text{Stör}} = -2 \cdot 3,14 \cdot 10^{-20} (-0,4562/\sqrt{l})^2 - 2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-20} (-0,5289/\sqrt{l})^2 = -1,865 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

Die Energie des betrachteten Zustandes wird also gleich $(14,223 - 1,865) \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 12,358 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$.

Für die der langwelligen Absorptionsbande entsprechende Anregungsenergie ergibt sich der Betrag $(12,358 - 9,105) \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 3,253 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$; das zugehörige Absorptionsmaximum ist also, wie oben angeführt, bei $\lambda_1 = h c / (3,253 \cdot 10^{-12}) = 6100 \text{ \AA}$ zu erwarten.

Farbstoffe V und VI: Die in diesen Fällen durchgeführte Untersuchung unterscheidet sich nur insofern von der Betrachtung im Falle der Farbstoffe III und IV, als anstelle des Parameters $(V_1 a)_{N^{++}} = 3,14 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ der Parameter $(V_1 a)_{O^{++}} = 5,2 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ gesetzt wird. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abschnitt 1 betrachtet.

γ) Ermittlung der Intensitäten (f-Werte) der Absorptionsbanden.

Wie in Teil II A am Beispiel eines symmetrischen Polymethins gezeigt wurde, lässt sich der f-Wert einer Absorptionsbande mit Hilfe einer auf Wägung beruhenden Rechenvorrichtung ermitteln. Das Verfahren ist leicht auf den hier vorliegenden Fall von Farbstoffen mit verzweigtem Elektronengas übertragbar.

Man zeichnet auf leichtem Karton die Funktion $\psi_A \psi_B l$ als Ordinate gegen s_1/l bzw. s_2/l usw. als Abszisse auf. ψ_A bzw. ψ_B stellt die Wellenfunktion des für die Absorption verantwortlichen Elektrons vor bzw. nach dem Elektronensprung dar. Im vorliegenden Fall ist gemäss Gl. (8), Gl. (9) und Tab. 1 die Funktion $\psi_A \psi_B l$ gleich

$$\begin{aligned} &0,2524 \cdot (\sin 2,122 s_1/l) \cdot 0,4182 \cdot (\sin 1,698 s_1/l) \text{ für } 0 \leq s_1 \leq 3,55 l, \text{ gleich} \\ &-0,5289 \cdot (\cos 2,122 s_2/l) \cdot 0,4287 \cdot (\sin 1,698 s_2/l) \text{ für } -2 l \leq s_2 \leq 2 l, \text{ gleich} \\ &0,4562 \cdot (\cos 2,122 s_3/l) \cdot 0,1086 \cdot (\sin 1,698 s_3/l) \text{ für } -1 \leq s_3 \leq 1, \text{ gleich} \\ &-0,2524 \cdot (\sin 2,122 s_4/l) \cdot 0,4182 \cdot (\sin 1,698 s_4/l) \text{ für } 0 \leq s_4 \leq 3,55 l. \end{aligned}$$

Die Flächenstücke, welche die gezeichneten Kurven mit der Abszissenachse umschliessen, schneidet man aus und klebt sie in der in Teil II A näher beschriebenen Weise auf eine Kartonscheibe, auf die man vorher den Linienzug gemäss Fig. 1 b im entsprechenden Massstab aufgezeichnet hat. Die Kartonscheibe wird nun an einem Faden befestigt, der im Mittelpunkt derselben angreift, und man sucht dann das Gewicht J , welches an einer festzulegenden Stelle des Scheibenrandes angehängt werden muss, um zu bewirken, dass die Scheibe, in horizontaler Lage schwebend, im Gleichgewicht ist.

Es ist dann (wie man auf Grund der Ausführungen in Teil IIA erkennt)

$$f = 2 \cdot \frac{8 m \pi^2}{3 h^2} \Delta E \left(\frac{J r}{\alpha g} \right)^2. \quad (17)$$

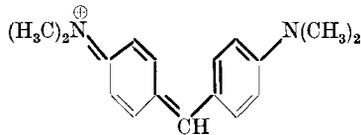
Darin ist g das Gewicht eines Rechtecks der Länge 1, bezogen auf den Abszissenmassstab, und der Höhe 1, bezogen auf den Ordinatenmassstab, der bei Auftragung der Funktion $\psi_A \psi_B l$ zugrunde gelegt wurde. α ist das Verhältnis zwischen der Länge 1, bezogen auf den erwähnten Abszissenmassstab, und der Länge l des CC-Bindungsabstandes. Ferner ist r der Radius der Scheibe und ΔE die Anregungsenergie des Elektronensprungs. Der durchgeführten Untersuchung lagen die Werte $\alpha = 1,44 \cdot 10^8$, $r = 8,0 \text{ cm}$, $g = 4,78 \text{ Gramm}$,

$f = 0,98$ Gramm zugrunde, und nach Abschnitt β ist beispielsweise im Falle des Farbstoffs III $\Delta E = 4,178 \cdot 10^{-12}$ erg. Durch Einführen dieser Beträge sowie der üblichen Werte der Grössen m und h in Gl. (17) folgt der in Abschnitt 1 angeführte Wert $f = 0,59$. Im Falle der Farbstoffe III bis VI zeigen die Anregungsenergien und damit auch die in Abschnitt 1 gegebenen f -Werte unter sich gewisse Unterschiede.

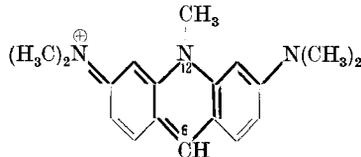
Wir danken dem *Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement* und der *Rockefeller Foundation* in New York für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung.

Beim Übergang von *Michler's Hydrolblau*



zu *Acridinorange*



tritt eine starke Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren Wellen auf. Es wird gezeigt, dass diese Verschiebung darauf beruht, dass bei *Acridinorange* eine bei *Michler's Hydrolblau* nicht vorhandene Verzweigung des Elektronengases auftritt. Die Ladungswolke der π -Elektronen erstreckt sich bei *Acridinorange* über das bei *Michler's Hydrolblau* nicht vorhandene Brückenstickstoffatom. Die Lage des Absorptionsmaximums von *Acridinorange* lässt sich unter Zugrundelegung der in vorangehenden Arbeiten entwickelten Modellvorstellungen (Annahme eines eindimensionalen, verzweigten Elektronengases, das sich entlang der Kette von Atomen erstreckt, die durch kräftig angedeutete Bindungsstriche miteinander verknüpft sind; Berücksichtigung der Störung, welche das Elektronengas im *Coulomb*-schen Feld des elektronegativen Brückenstickstoffatoms erfährt) ermitteln. Die beim Übergang von *Michler's Hydrolblau* nach *Acridinorange* zu erwartende Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen ergibt sich zu 1280 \AA ; die tatsächlich beobachtete hypsochrome Verschiebung beträgt 1120 \AA .

Ähnlich wie im betrachteten Fall können Vorzeichen und ungefähre Grösse der Verschiebungen des Absorptionsmaximums vorausgesagt werden, die beim Ersatz der CH-Gruppe Nr. 6 durch ein N-Atom (Übergang zum Azin), beim Ersatz der CH_3N -Gruppe Nr. 12 durch ein O-Atom (Übergang zum Xanthenfarbstoff) oder beim Ersatz sowohl der CH-Gruppe Nr. 6 durch N als auch der CH_3N -Gruppe Nr. 12 durch O (Übergang zum Oxazin) eintreten.

Mit Hilfe einer in vorangehenden Arbeiten entwickelten und auf Wägung beruhenden Rechenvorrichtung werden die Intensitäten (f-Werte) der Absorptionsbanden der betrachteten Farbstoffe ermittelt, und es wird eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festgestellt. Ebenso wird die auf Grund der verwendeten Modellvorstellungen sich ergebende Dichte der π -Elektronen an den einzelnen Atomen und Bindungen angegeben.

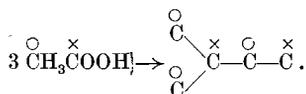
Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel und
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

199. Über die Herkunft des Kohlenstoff-Atoms 7 in Cholesterin. Ein Beitrag zur Kenntnis der Biosynthese der Steroide

von **K. Bloch.**

(27. VIII. 53.)

Für die von uns nachgewiesene biologische Umwandlung des Squalens in Cholesterin¹⁾ haben wir kürzlich das in A wiedergegebene Schema zum Vorschlag gebracht²⁾, zu dem vor allem die Sicherstellung der Konstitutionsformel des Lanosterins³⁾ den Anlass gab. Bezüglich der Biosynthese des Squalens⁴⁾ wurde dabei angenommen, dass die einzelnen Isoprenreste dieses Kohlenwasserstoffs aus je drei Molekeln Essigsäure wie folgt gebildet werden:



Die Frage, ob die Überführung des Squalens nach dem Schema A oder, wie schon vor vielen Jahren von *R. Robinson* intuitiv vorgeschlagen⁵⁾, nach C erfolgt, lässt sich auf Grund der Isotopenanalyse in biosynthetischem Cholesterin entscheiden. Wie ersichtlich, führen A und C zu einer Anordnung von Methyl- und Carboxyl-Kohlenstoffatomen der Essigsäure im Steroid-Gerüst, welche nur für die Kohlenstoffatome 7, 8, 12 und 13 verschieden ist. Sowohl unsere früheren Ergebnisse über die Herkunft der Isooctyl-Seitenkette⁶⁾ und der an-

¹⁾ *R. G. Langdon & K. Bloch*, Am. Soc. **74**, 1869 (1952).

²⁾ *R. B. Woodward & K. Bloch*, Am. Soc. **75**, 2023 (1953).

³⁾ *W. Voser, M. V. Mijovic, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka*, Helv. **35**, 2414 (1952).

⁴⁾ *R. G. Langdon & K. Bloch*, J. Biol. Chem. **200**, 129 (1953).

⁵⁾ *R. Robinson*, Chem. & Ind. **1934**, 1062.

⁶⁾ *J. Würsch, R. L. Huang & K. Bloch*, J. Biol. Chem. **195**, 439 (1952).