

filter abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser ausgewaschen. Das Filtrat füllte man in einen 100-ml-Messkolben, gab 15 ml 0,1-n. H_5JO_6 hinzu und füllte bis zur Marke auf.

Inzwischen wurden 15 ml 0,1-n. Perjodsäure auf 100 ml verdünnt stehengelassen. Nach dem Bereiten der Lösung wurden zweimal je 10 ml aus allen drei Lösungen entnommen, mit 1,5 g $NaHCO_3$, 15 ml 0,02-n. K_3AsO_3 und 1 ml 20-proz. KJ versetzt, 15 Min. stehengelassen und mit 0,02-n. Jodlösung (Stärke als Indikator) zurücktitriert. Dieselbe Operation wurde nach $1\frac{1}{4}$, $2\frac{1}{4}$ und 14 Std. wiederholt. Ein Verbrauch an H_5JO_6 ist bloss im Falle des Teloidinons beobachtet worden (Verbrauch 1,49 ml); das Lacton und der Blindversuch lieferten die Nullwerte.

Die Mikroanalysen wurden in unserer analytischen Abteilung von Dr. *Éva Fodor-Varga*, Fr. *K. Láng*, Frau *M. Szalavári-Tóth* und Fr. *R. Minárovics* ausgeführt. Frau *A. Eszenyi* war uns bei zahlreichen Versuchen behilflich.

SUMMARY.

A new method for establishing the configurations of amino alcohols with a tertiary N-atom has been outlined.

Teloidine (VIII), *d,l*-oscine (II) and *d,l*-3,6-dihydroxy-tropane (III) furnished by action of ethyl iodoacetate the salts of the corresponding lactones (IV, VII and IX resp.) of the N-carboxymethyl derivatives, involving OH groups at carbon atoms 6 and/or 7. The *syn* (β)-position of these groups is therefore proved. N-carbethoxymethyl-scopolamine bromide furnished on hydrolysis the lacton-salt of N-carboxymethyl-oscine.

Consequently, all tropane alkaloids of this type belong to the same stereochemical series. This points to the probability of their common biogenetic origin.

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Szeged (Ungarn).

115. Ein graphisches Verfahren zur Faktorisierung der Säkular-determinante aromatischer Ringsysteme im Rahmen der LCAO–MO-Theorie

von E. Heilbronner.

(10. III. 54.)

1. Besitzt das Ensemble derjenigen 2 p_z -AO's einer, in der x, y-Ebene liegenden, aromatischen Molekel, über welches sich das mobile π -Elektronensystem erstreckt, eine bestimmte Symmetrie, so ist es möglich, die zu diesem System gehörige Säkular-determinante zu faktorisieren¹⁾.

¹⁾ Wir wollen hier von jener Faktorisierung absehen, die sich bei der Einführung der üblichen Vereinfachungen in die LCAO–MO-Theorie auch dann bei alternierenden Kohlenwasserstoffen ergibt, wenn die Molekel und ihr π -Elektronensystem keine ebenen Symmetrien aufweisen (z. B. 1,2-Benzanthracen). Vgl. *C. A. Coulson & G. S. Rushbrooke*, Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 193 (1940).

Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass man mit Hilfe der Gruppentheorie à priori die richtigen Linearkombinationen der am π -Elektronensystem beteiligten AO's bildet. Der gleiche Effekt lässt sich auch erzielen, indem man durch Addition und Subtraktion bestimmter Zeilen und Kolonnen der Säkular determinante diese in ihre, zu den verschiedenen irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe gehörigen Bestandteile zerlegt¹⁾. Dabei sind die Indizes der so zu verknüpfenden Zeilen und Kolonnen der Säkular determinante, sowie die Wahl der auszuübenden Operation (Addition oder Subtraktion) ebenfalls durch die Symmetrie der Molekel, respektive durch die Symmetrie ihres π -Elektronensystems, festgelegt.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass sich, unter gewissen Voraussetzungen, für das letztgenannte Verfahren eine vor allem didaktisch wertvolle Stenographie entwickeln lässt, mittels derer die Faktorisierung und in den meisten Fällen die Zuordnung der Bestandteile zu irreduziblen Darstellungen (Symmetriespezies) an Hand der Strukturformel auf einfache Art bewerkstelligt werden kann.

2. Das Verfahren lässt sich am besten an Hand von einfachen Beispielen erklären.

Als erstes Beispiel wählen wir (Fig. 1a) eine Kette von vier AO's (1, 2, 3, 4), die man als ein Modell nullter Näherung des Butadiens betrachten kann. Wir denken uns die Kette in der x,y-Ebene liegend, in welcher auch jene Gerade A eingetragen ist, die die Kette, durch Spiegelung in der Ebene, in sich selbst überführt. Unter Fig. 1a ist die Formel der Kette angegeben, wobei die leeren Kreise die AO's und die Striche die Bindungen bedeuten sollen. Ausserdem ist unter der Formel die zu faktorisierte Säkular determinante der Kette angeschrieben²⁾.

Wir falten nun die Ebene P mit der in ihr liegenden Kette entlang der Geraden A, wobei wir die rechte Halbebene auf die linke Halbebene gefaltet denken (Fig. 1b). Eine solche Faltung wollen wir eine positive Faltung nennen. Das Resultat ist in Fig. 1b bildlich dargestellt. In der darunter stehenden Formel der positiv gefalteten Kette bedeuten die gepunkteten Kreise zwei übereinander liegende AO's, der Doppelstrich die beiden übereinanderliegenden Bindungen und die mit dem „+“-Zeichen versehene Schlaufe am rechten gepunkteten Kreis weist auf die positive Faltung der Kette hin.

Ganz analog führen wir nun mit der Kette eine negative Faltung durch (Fig. 2a und 2b). Dabei nehmen wir die Faltung so vor, dass die linke Halbebene unter die rechte Halbebene zu liegen kommt. Das Resultat ist in Fig. 2b bildlich dargestellt worden. In der darunter stehenden Formel der negativ gefalteten Kette bedeuten die gepunkteten Kreise wiederum zwei übereinanderliegende AO's und der Doppelstrich die beiden übereinanderliegenden Bindungen. Die mit dem „-“-Zeichen versehene Schlaufe am linken gepunkteten Kreis weist auf die negative Faltung der mittleren Bindung der Kette hin.

¹⁾ Beschrieben in: B. Pullman & Mme. A. Pullman, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952. M. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Berlin 1954.

²⁾ $w = (\alpha - E)/\beta$. α = Coulomb-Integral, β = Resonanz-Integral, E = Eigenwert.

Auf diese Weise konnten durch eine positive und eine negative Faltung entlang der Geraden A, aus der Kette von vier AO's zwei, in den Fig. 1 b und 2 b angegebene Formeln erhalten werden, die dann,

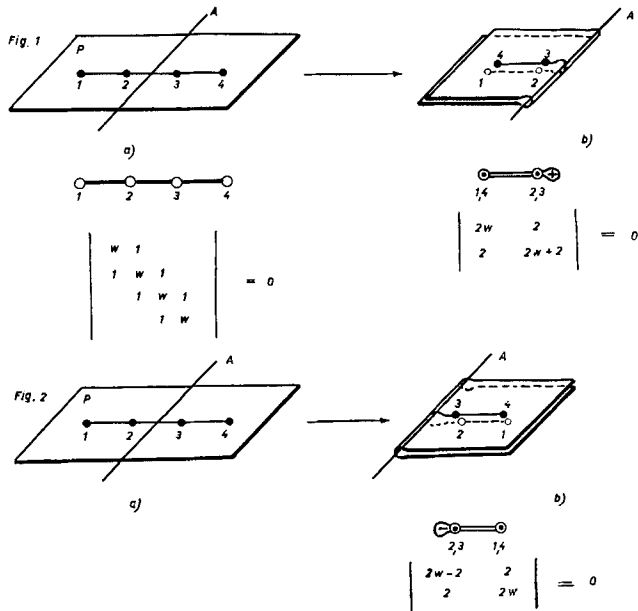


Fig. 1 und 2.

bei singemässer Übersetzung in zwei Säkular determinanten vom Grad zwei, die zu den irreduziblen Bestandteilen A und B gehörigen Determinanten darstellen. Dabei bedienen wir uns der in der Tabelle I angegebenen „Übersetzungen“, in dem jedes Element der Teilstücke in der Säkular determinante durch das entsprechende Symbol zu ersetzen ist.

Auf diese Weise erhält man die in Fig. 1 und 2 unter den Formeln b angegebenen Säkular determinanten vom Grad zwei, die man auch nach der unter 1. beschriebenen Methode erhalten hätte.

Als zweites Beispiel wählen wir das in der Fig. 3 angegebene Modell nullter Näherung des Fulvens, wobei wir uns diesmal ausschliesslich auf die Formeln beschränken wollen und auf eine bildliche Darstellung des Faltungsvorganges verzichten. A ist wiederum jene Gerade entlang der die beiden Faltungen vorzunehmen sind. Unter der Formel des Fulvens ist die zu faktorisierende Säkular determinante angegeben.

Beim Fulven tritt nun als neues Charakteristikum der Fall ein, dass zwei AO's (nämlich 3 und 4) und damit auch die sie verbindende Bindung 3-4 auf die Faltungsgerade A zu liegen kommen. Dieser

Sonderfall lässt sich durch die Anwendung des folgenden Satzes behandeln:

Satz: Liegt ein AO auf der Faltungsgeraden A, so bleibt es bei der positiven Faltung erhalten, während es bei der negativen Faltung zusammen mit den zu ihm führenden Bindungen verschwindet.

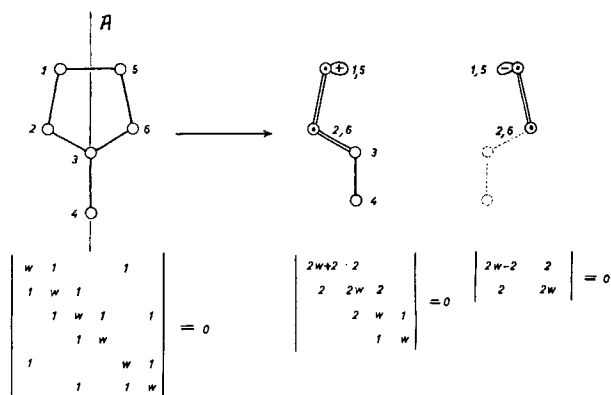


Fig. 3.

Wendet man diesen Satz sowie die in der Tabelle I gegebenen Übersetzungen auf die positive und die negative Faltung des Fulvens an, so erhält man die in Fig. 2 rechts angegebenen Teilstücke, aus denen sich die beiden darunter stehenden Säkulardeterminanten ableiten lassen.

Tabelle 1.

Beschreibung	Abkürzung	Symbol
AO's:		
2 übereinander liegende AO's		2 w
4 übereinander liegende AO's		4 w
Bindungen:		
2 übereinander liegende Bindungen . .		2
4 übereinander liegende Bindungen . .		4
2 übereinander liegende AO's mit positiver Schlaufe		2 w + 2
4 übereinander liegende AO's mit doppelter positiver Schlaufe		4 w + 4
2 übereinander liegende AO's mit negativer Schlaufe		2 w - 2
4 übereinander liegende AO's mit doppelter negativer Schlaufe		4 w - 4

Stellt sich der Fall ein, dass ein durch Faltung entstandenes Teilstück durch Spiegelung an einer zweiten Geraden in sich selber übergeführt werden kann¹⁾, so setzen wir die Faltungen sukzessive so lange fort, bis schliesslich die entstehenden Teilstücke unsymmetrisch werden und keiner Faltung entlang einer Spiegelungsgeraden mehr unterworfen werden können. Dies tritt zum Beispiel im Falle des Naphtalins (siehe Fig. 4) nach dem zweiten Faltungspaar ein. Für diese durch mehrfache Faltung erhaltenen Bruchstücke haben wir als Abkürzung für vier aufeinanderfallende AO's einen bekreuzten Kreis verwendet, für vier aufeinander fallende Bindungen einen vierfachen Strich und für zwei aufeinanderfallende, bepunktete Kreise mit positiver (negativer) Schlaufe einen bekreuzten Kreis mit einer doppelten positiven (negativen) Schlaufe. (Vgl. dazu Tab. I.)

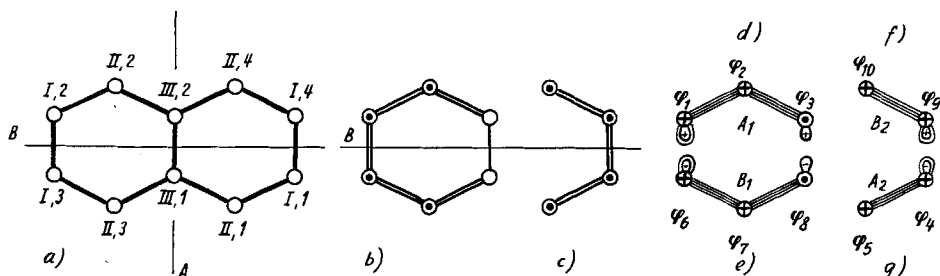


Fig. 4.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Formel eines Teilstücks, welches nur bepunktete oder bekreuzte Kreise (AO's) enthält, „gekürzt“ werden kann, indem man die Zähligkeit der Elemente (markierte Kreise und Mehrfachstriche) durch einen konstanten Faktor (meist 2 oder 4) teilt.

3. Es soll noch auf den Zusammenhang des beschriebenen Faltungsverfahrens mit der Gruppentheorie hingewiesen werden²⁾. Dabei interessiert vor allem die Möglichkeit, die durch schrittweise Faltung gewonnenen Teilstücke den verschiedenen Symmetriespezies zuzuordnen und den Elementen der Teilstücke eine definite Bedeutung beizulegen. Auch hier soll dies an Hand von Beispielen erörtert werden.

Das Naphtalin (Fig. 4) besitzt die ebene Symmetrie C_{2v} . Es besteht aus drei Sätzen äquivalenter AO's (Satz I, Satz II und Satz III) von denen die beiden ersten je vier, der dritte aber nur zwei äquivalente AO's enthält.

Es ist bekannt³⁾, dass man durch die Bildung der richtigen Linearkombinationen von AO's, die zum gleichen Satz gehören, die Säkulardeterminante faktorisieren kann. Ein Blick auf die Charakterentabelle der Symmetriegruppe C_{2v} zeigt, dass die MO's des Naphtalins (als LCAO-MO's aufgefasst) zu einer der vier irreduziblen Darstellungen A_1, A_2, B_1 oder B_2 gehören. Diese Darstellungen sind, was ebenfalls der Charakterentabelle entnommen werden kann, relativ zu den Spiegelungsgeraden A und B (siehe Fig. 4) durch folgendes Verhalten gekennzeichnet:

¹⁾ Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass Kreise mit einer positiven (negativen) Schlaufe als eine Einheit zu gelten haben.

²⁾ Eine allgemeinere, gruppentheoretische Untersuchung des hier kurz geschilderten Faltungsverfahrens, sowie die Zusammenhänge mit der Graphentheorie sollen an anderer Stelle beschrieben werden.

³⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 914, sowie: *Hs. H. Günthard, E. Heilbronner & B. Messli-kommer, Helv. 35, 2149 (1952).*

Irreduzible Darstellung	Gerade A	Gerade B
A ₁	symmetrisch	symmetrisch
A ₂	antisymmetrisch	antisymmetrisch
B ₁	symmetrisch	antisymmetrisch
B ₂	antisymmetrisch	symmetrisch

Die zum vorliegenden Beispiel gehörigen richtigen Linearkombinationen lauten:

$$\begin{aligned} \text{Zu } A_1: \quad \varphi_1 &= \chi_{I,1} + \chi_{I,2} + \chi_{I,3} + \chi_{I,4} \\ \varphi_2 &= \chi_{II,1} + \chi_{II,2} + \chi_{II,3} + \chi_{II,4} \\ \varphi_3 &= \chi_{III,1} + \chi_{III,2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } A_2: \quad \varphi_4 &= \chi_{I,1} + \chi_{I,2} - \chi_{I,3} - \chi_{I,4} \\ \varphi_5 &= \chi_{II,1} + \chi_{II,2} - \chi_{II,3} - \chi_{II,4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } B_1: \quad \varphi_6 &= \chi_{I,1} - \chi_{I,2} + \chi_{I,3} - \chi_{I,4} \\ \varphi_7 &= \chi_{II,1} - \chi_{II,2} + \chi_{II,3} - \chi_{II,4} \\ \varphi_8 &= \chi_{III,1} - \chi_{III,2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } B_2: \quad \varphi_9 &= \chi_{I,1} - \chi_{I,2} - \chi_{I,3} + \chi_{I,4} \\ \varphi_{10} &= \chi_{II,1} - \chi_{II,2} - \chi_{II,3} + \chi_{II,4} \end{aligned}$$

Da die Matrixelemente H_{rs} ¹⁾ verschwinden, wenn die Linearkombinationen φ_r und φ_s auf die sie sich beziehen zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören, und solche Linearkombinationen des weiteren zueinander orthogonal sind, erhalten wir vier voneinander unabhängige Determinanten, zwei vom Grad 3 (zu A_1 und zu B_1 gehörend) und zwei vom Grad 2 (zu A_2 und zu B_2 gehörend).

Bei der Faltung von Fig. 4a entlang der Geraden A entstehen nun zuerst zwei Teilstücke b und c. b entstammt der positiven Faltung und c der negativen Faltung. Beide Teilstücke können nochmals, entlang der Geraden B, gefaltet werden, wodurch die Teilstücke d, e, f und g erhalten werden. d wurde durch positive Faltung, e durch negative Faltung von b, f durch positive Faltung und g durch negative Faltung von c erhalten. Die vier Säkulardeterminanten, die sich aus den Teilstücken d bis g ablesen lassen (vgl. Tab. I), lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} & \text{Darstellung } A_1 \qquad \qquad \text{Darstellung } B_1 \qquad \qquad \text{Darstellung } B_2 \qquad \text{Darstellung } A_2 \\ \left\| \begin{array}{ccc} 4w+4 & 4 & \\ 4 & 4w & 4 \\ & 4 & 2w+2 \end{array} \right\| &= \left\| \begin{array}{ccc} 4w-4 & 4 & \\ 4 & 4w & 4 \\ & 4 & 2w-2 \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} 4w+4 & 4 \\ 4 & 4w \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} 4w-4 & 4 \\ 4 & 4w \end{array} \right\| = 0. \end{aligned}$$

Man sieht also, dass die markierten Kreise der vier Teilstücke d, e, f und g der Fig. 4 genau den richtigen Linearkombinationen φ_1 bis φ_{10} entsprechen und dass deshalb die aus den Teilstücken ablesbaren

¹⁾ $H_{rs} = \int_R \varphi_r H_{op} \varphi_s d\tau.$

Säkular-determinanten mit denjenigen identisch sind, die man aus den richtigen Linearkombinationen hätte ableiten können. Diese Identifizierung der richtigen Linearkombinationen mit den markierten Kreisen ist in der Fig. 4 eingetragen worden.

Es ergibt sich, dass das Faltungsverfahren im Grunde nur ein graphisches Hilfsmittel zur Bildung der richtigen Linearkombinationen und zur gleichzeitigen Ableitung der Matrixelemente H_{rs} darstellt, welches ohne explizite Zuhilfenahme der Gruppentheorie (Charakterentabellen) zur Faktorisierung der ursprünglichen Säkular-determinante und zur Zuordnung der Teilstücke zu den einzelnen irreduziblen Darstellungen führt.

Allerdings ist einschränkend zu bemerken, dass diese Zuordnung bei Molekeln mit 3, 5, 6, 7... zähligen Achsen versagt. Benzol, d. h. die ihm zugeordnete Säkular-determinante, lässt sich nach dem beschriebenen Verfahren zwar in vier Teilstücke zerlegen, doch können diese nicht direkt den vier irreduziblen Darstellungen A, B, E_1 und E_2 der Symmetriegruppe C_6 zugeordnet werden. Da aber die bei den beiden negativen Faltungen erhaltenen Teilstücke zu den Darstellungen E_1 und E_2 gehören müssen, gelingt es trotzdem, die berechneten Eigenwerte eindeutig den einzelnen Darstellungen zuzuschreiben.

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass mit Hilfe der Faltungsmethode, ohne explizite Anwendung der Gruppentheorie, auf übersichtliche Art typisch gruppentheoretische Aussagen gewonnen werden können. Dies sei an einem letzten Beispiel, dem des Porphyrin-Systems erläutert.

In der Fig. 5 haben wir schematisch einen Metallkomplex des Porphyrins dargestellt, wobei wir der Einfachheit halber und ohne Verlust an Allgemeinheit die AO's des Porphyrinsystems als identisch ansehen wollen (sog. isokonjugierte Näherung der LCAO-MO-Theorie).

Das Porphyrin zeigt die ebene Symmetrie C_{4v} und seine 24 LCAO-MO's müssen deshalb zu je einer der fünf irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe zugeordnet werden. Wir wollen annehmen, dass das Einfügen eines zentralen Metallatoms die folgenden Einflüsse auf die Porphyrinmolekel habe:

1. konjugiert es über die vier Bindungen z,1, z,2, z,3 und z,4 mit der Molekel (E-Effekt), was durch die Angabe des Konjugations-Parameters β gekennzeichnet werden soll, und
2. stört es die vier AO's 1, 2, 3 und 4 (I-Effekt). Diese Störung soll durch eine kleine Veränderung $\Delta\alpha$ des *Coulomb*-Integrals α dieser AO's zum Ausdruck gebracht werden.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, zu entscheiden, welche Gruppen der als bekannt anzunehmenden LCAO-MO's des Porphyrins durch den E-Effekt und welche durch den I-Effekt des Zentralatoms z gestört werden.

Durch drei positive und drei negative Faltungen entlang den Geraden A, B und C erhält man die in Fig. 5, a bis f dargestellten Teilstücke (wobei alle Teilstücke gekürzt wurden), die, wie dort angegeben ist, den fünf irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{4v} zugeordnet werden können.

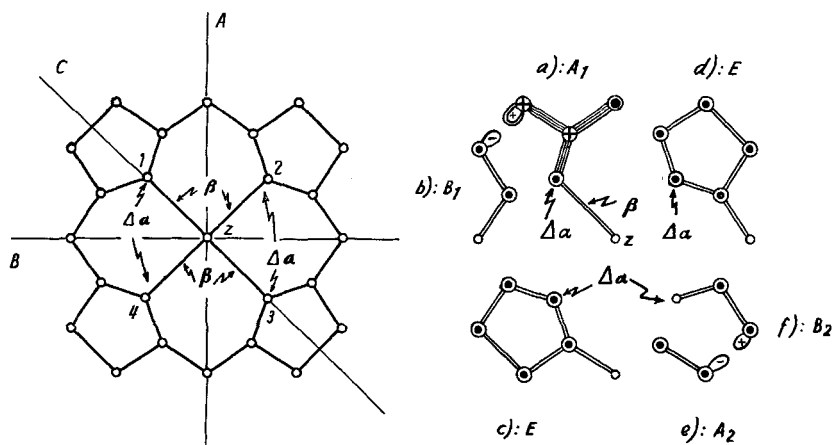


Fig. 5.

Aus diesen Teilstücken lässt sich nun leicht ablesen, welche LCAO-MO's durch das Zentralatom z gestört werden und welcher Art die Störung sein kann, indem nämlich der I-Effekt und der E-Effekt offensichtlich nur dann die Eigenwerte von zu bestimmten irreduziblen Darstellungen gehörigen LCAO-MO's stören kann, wenn die entsprechenden Parameter (β und Δa) im zugeordneten Teilstück vertreten sind.

Das Resultat ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

LCAO-MO zur irreduziblen Darstellung gehörig:	Störung der LCAO-MO durch	
	I-Effekt	E-Effekt
A_1	gestört	gestört
A_2	—	—
B_1	—	—
B_2	gestört	—
E	gestört	—

Es sei noch darauf hingewiesen, dass sich die hier beschriebene graphische Methode zur Faktorisierung von Säkulardeterminanten auch auf die VB-Methode anwenden lässt, wenn man die Strukturen des kanonischen Satzes durch Kreise und die Matrixelemente H_{rs}

($r \neq s$) durch Kanten ersetzt und den so gewonnenen räumlichen Graphen den hier angegebenen Faltungen unterwirft. So bilden beispielsweise die fünf kanonischen Strukturen des Benzols und die aus ihnen abgeleiteten Matrixelemente eine trigonale Bipyramide innerhalb dieses Schemas, welche leicht, bei trivialen Erweiterungen der Regeln für den räumlichen Fall, in ihre Faltungsteilstücke zerlegt werden kann.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird ein graphisches Verfahren zur Faktorisierung der Säkular-determinante aromatischer Ringsysteme im Rahmen der LCAO-MO-Theorie beschrieben, welches sich vor allem in didaktischer Hinsicht innerhalb des organisch-theoretischen Unterrichts gut eignet.

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

116. Molecular Orbitals in homologen Reihen mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe:

I. Die Eigenwerte von LCAO-MO's in homologen Reihen

von E. Heilbronner.

(10. III. 54.)

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind in zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen eingehend behandelt worden¹). Es ergab sich dabei, dass die MO-Theorie, auch in ihrer einfachsten, von *Hückel* eingeführten LCAO-Näherung²), bereits zu einer erstaunlich guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Daten führt.

Ausserdem konnte auf rein empirischem Wege festgestellt werden, dass viele physikalische und chemische Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe innerhalb einer homologen Reihe (z. B.

¹) Aus der grossen Zahl dieser Arbeiten seien hier einzig die beiden wesentlichsten, zusammenfassenden Werke erwähnt: *E. Clar*, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin 1952. *B. Pullman & Mme. A. Pullman*, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris 1952.

²) *E. Hückel*, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.