

## 152. Zur quantitativen Beschreibung des Einflusses von Substituenten auf das Absorptionsspektrum ebener Molekeln.

### Anwendung auf Anthrachinon

von H. Labhart.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(29. V. 57.)

1. Einleitung. Sowohl für rein wissenschaftliche wie auch für praktische Zwecke ist es wichtig, zu wissen, in welcher Weise das Spektrum einer Grundsubstanz bei der Einführung bestimmter Substituenten beeinflusst wird. Die quantentheoretische Behandlung<sup>1)</sup> dieses Problems setzt die Kenntnis der Art und Symmetrie der Übergänge der Grundsubstanz, der Elektronenstruktur der verschiedenen Substituenten und der Stärke der Kupplung an die Grundsubstanz voraus. Da aber die für solche Berechnungen nötigen Daten, insbesondere die Symmetrie der Übergänge, in den wenigsten Fällen bekannt sind, ist es von Interesse, eine Methode zu haben die erlaubt, an Hand der Spektren weniger bekannte Substitutionsprodukte auf die Absorptionseigenschaften vieler unbekannter zu schliessen.

*Conrad Billroth*<sup>2)</sup> hat an Hand der beobachteten Absorptionswellenlängen der Chlorbenzole rein empirisch eine geometrische Konstruktion abgeleitet, mit der sich die Wellenlängen der Absorptionsbanden anderer einfacher Benzolderivate erstaunlich genau wiedergeben liessen. Es gelang auch eine Erweiterung auf Naphtalin- und Anthracenderivate.

*Sklar*<sup>3)</sup> und *Förster*<sup>4)</sup> zeigten, wie auf Grund von Symmetriebetrachtungen die Lage und Intensitäten der Absorptionsbanden vieler Benzolderivate mit einem Minimum an empirischen Parametern gedeutet werden können. *Platt*<sup>5)</sup> wertete auf Grund dieser Arbeiten die Parameter für eine Anzahl verschiedener Substituenten aus und erweiterte die Betrachtung mit Erfolg auf kata-kondensierte Ringssysteme.

In allen den genannten Arbeiten handelt es sich im Wesentlichen um die Demonstration der Zulässigkeit der Methoden für einfache hochsymmetrische Molekeln, in denen die Symmetrie der Übergänge

<sup>1)</sup> *F. A. Matsen*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5243 (1950); *J. A. Petruska*, Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus (Ohio) 1956.

<sup>2)</sup> *H. Conrad-Billroth*, Z. physik. Chem. **B 33**, 133 (1936) und vorhergehende Arbeiten.

<sup>3)</sup> *A. L. Sklar*, J. chem. Phys. **10**, 135 (1942); Rev. mod. Phys. **14**, 232 (1942).

<sup>4)</sup> *Th. Förster*, Z. Naturforschung **2a**, 149 (1947).

<sup>5)</sup> *J. R. Platt*, J. chem. Phys. **19**, 263 (1951).

bekannt ist. Wir versuchen im Folgenden eine etwas verschiedene Behandlungsweise, die auch auf beliebig unsymmetrische und komplizierte Molekeln angewendet werden kann, bei denen *a priori* nichts über die Symmetrie der Übergänge bekannt ist. Wie schon Jones<sup>6)</sup> angeregt hat, kann man durch solche Beobachtungen von Substituenten-Effekten Aussagen über die Natur von Übergängen gewinnen.

Der Einfluss eines Substituenten an einer bestimmten Stelle der Grundsubstanz soll auch hier als Kombination einer „Einflußstärke“ des Substituenten einer und „Beeinflussbarkeit“ der Grundsubstanz dargestellt werden. Die Einflußstärke soll eine durch einen oder mehrere Parameter festlegbare Eigenschaft des Substituenten allein sein, gleichgültig an welcher Stelle der Grundsubstanz er angehängt wird.

Die Beeinflussbarkeit soll eine, für eine bestimmte Bande charakteristische, von der Art des Substituenten unabhängige und ebenfalls durch geeignete Parameter quantitativ beschreibbare Eigenschaft der Grundsubstanz sein.

2. Wahl der Parameter. a) *Wellenlänge der Absorptionsbande.* Man kann den Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen dem Grundzustand und dem betrachteten angeregten Zustand als stetige Funktion der an den Substitutionsstellen i herrschenden Einflußstärken  ${}^i b$  betrachten. Für den Fall, dass ein Substituent A mit  $b = b_A$  in Stellung k, ein Substituent B mit  $b = b_B$  in Stellung l usw. sitzt, kann man für  $\Delta E$  die *Taylor-Entwicklung*<sup>1)</sup> ansetzen, wo die  $\alpha_i$  die ersten und die

$$\Delta E ({}^k b_A, {}^l b_B, \dots) = \Delta E_0 + \alpha_k b_A + \alpha_l b_B + \alpha_{kk} b_A^2 + \alpha_{ll} b_B^2 + 2 \alpha_{kl} b_A b_B + \dots \quad (1)$$

$\alpha_{ij}$  die halben zweiten Differentialquotienten von  $\Delta E$  nach  ${}^i b$  bzw.  ${}^j b$  bedeuten. Setzt man den Wert von  $b$  für Wasserstoff gleich null, so ist  $\Delta E_0$  der Energieunterschied in der unsubstituierten Molekel. Die  $\alpha_i$  und  $\alpha_{ij}$  stellen somit einen die Beeinflussbarkeit der Lage einer Absorptionsbande der Grundsubstanz charakterisierenden Satz von Parametern dar<sup>7)</sup>. Die  $b_X$ -Werte messen die Einflußstärke der verschiedenen Substituenten X in bezug auf die Bandenverschiebung.

b) *Intensität der Absorption.* Die experimentell leicht messbare Oszillatorenstärke einer Bande  $f = \text{const} \int \epsilon d\nu$  ist proportional zu  $\Delta E |\vec{q}|^2$ . Das Übergangsmoment  $\vec{q}$  lässt sich theoretisch als

$$\vec{q} = \int \psi_g \vec{r} \psi_e d\tau$$

berechnen, wo  $\psi_g$  und  $\psi_e$  die Eigenfunktionen im Grundzustand und angeregten Zustand bedeuten.  $\vec{r}$  ist der Ortsvektor.

<sup>6)</sup> R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2127 (1945).

<sup>7)</sup> Es hätte keinen Sinn, schon nach dem linearen Glied der Entwicklung abzubrechen, weil dann die Einflüsse von Substituenten an verschiedenen Stellen additiv würden, was bekanntlich der Erfahrung widerspricht. Das Glied  $2 \alpha_{kl} b_A b_B$  berücksichtigt die Wechselwirkung der Substituenten.

Sind nun  $\psi_g^0$  und  $\psi_e^0$  die Wellenfunktionen für die unsubstituierte Grundsubstanz, so wird man die entsprechenden Wellenfunktionen  $\psi_g$  und  $\psi_e$  für das Derivat als

$$\psi_g = \psi_g^0 + \Delta\psi_g; \quad \psi_e = \psi_e^0 + \Delta\psi_e$$

ansetzen.  $\Delta\psi_g$  und  $\Delta\psi_e$  sollen gegenüber  $\psi_g^0$  und  $\psi_e^0$  klein sein.

Damit erhält man für das Übergangsmoment in erster Näherung:

$$\vec{q} = \vec{q}^0 + \int \psi_g \vec{r} \Delta\psi_e d\tau + \int \Delta\psi_g \vec{r} \psi_e d\tau.$$

$\vec{q}^0$  ist das Übergangsmoment der Bande in der unsubstituierten Grundsubstanz. Die Integrale können als  $\Delta\vec{q}_{ge}$  und  $\Delta\vec{q}_{eg}$  bezeichnet werden.

Nimmt man an, dass die Richtungen von  $\Delta\vec{q}_{ge}$  und  $\Delta\vec{q}_{eg}$  für jede Substitutionsstelle unabhängig von der Art des Substituenten und ihre Längen proportional derselben Konstanten  $c_X$  ( $X = A, B, \dots$ ) sind, welche den Substituenten kennzeichnet, so kann man zur Beschreibung der Beeinflussbarkeit der Intensität einer Bande des Absorptionsspektrums die Grundsubstanz durch je einen Vektor  $\vec{q}_i$  in jeder Substitutionsstelle  $i$  kennzeichnen.

Das Übergangsmoment der substituierten Substanz wird dann

$$\vec{q} = \vec{q}_0 + \sum_i {}^i c_X \vec{q}_i.$$

Die Summe ist über alle substituierten Stellen zu erstrecken.

Aus dieser Betrachtung ergeben sich somit für die Beeinflussbarkeit der Bandenlage und Bandenintensität der Grundsubstanz die Grössen  $\alpha_i$  und  $\alpha_{ij}$  und die Vektoren  $\vec{q}_i$ .

Die Einflußstärke eines Substituenten  $X$  in bezug auf Wellenlängenverschiebung und Intensitätsänderung sind  $b_X$  und  $c_X$ .

Diese Grössen müssen an Hand der Betrachtung der Spektren der Grundsubstanz und einer Anzahl bekannter Derivate ermittelt werden.

### 3. Anwendung auf Anthrachinonderivate.

a) *Messergebnisse.* In Tab. I sind die an  $10^{-4}$ -m. Lösungen gewonnenen Daten für Anthrachinon und eine Anzahl seiner Derivate enthalten. Als Lösungsmittel haben wir Methylenchlorid (für spektroskopische Zwecke von *Merck*) gewählt, weil darin fast alle uns zur Verfügung stehenden Substanzen genügend löslich waren. Die Messungen wurden im UV. mit Hilfe eines *Beckman-DU*-Quarzspektrophotometers bei 1 cm und 0,1 cm Schichtdicke durchgeführt. Im sichtbaren Gebiet verwendeten wir ein selbstregistrierendes *Hardy*-Spektrophotometer. Die  $f$ -Werte sind durch Planimetrieren der Fläche unter der langwelligsten Bande erhalten.

Die meisten Präparate stammen aus dem Laboratorium von Herrn Dr. *W. Jenny*, *CIBA*. Einige wurden durch Herrn Dr. *H. Bosshard*, *CIBA* hergestellt. Alle Substanzen sind mehrmals umkristallisiert.

Die Genauigkeit der Bestimmung der Absorptionsmaxima dürfte ca.  $\pm 3 m\mu$  betragen, was bei  $\lambda = 400 m\mu$  eine Unsicherheit von  $\pm 0,02$  eV im Energiewert bedingt. Die  $f$ -Werte sind, wie wir durch wiederholtes Messen derselben Substanz feststellten, auf  $\pm 4\%$  reproduzierbar. In einzelnen Fällen war eine etwas grosse Extrapolation der Ban-

denkontur gegen kurze Wellen nötig, was eine zusätzliche Unsicherheit bedingt. Wenige Proben waren nicht ganz ohne Rückstand löslich. Wenn solche zusätzliche Unsicherheitsfaktoren bestehen, ist der entsprechende f-Wert in der Tab. I eingeklammert.

Die Spektren einiger in Tab. I enthaltenen Substanzen sind in der Literatur<sup>8)</sup> bereits veröffentlicht. Um jedoch keine durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel bedingten Unsicherheiten einzuschleppen, haben wir die Messung in Methylenchlorid wiederholt.

b) *Auswertung der Messresultate.*  $\alpha$ ) Wellenlängen der langwelligsten Absorptionsmaxima. Für eine vollständige Beschreibung von Anthrachinon wären 14 Parameter der Grundsubstanz, nämlich  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{15}, \alpha_{16}, \alpha_{17}, \alpha_{18}, \alpha_{23}, \alpha_{26}$  und  $\alpha_{27}$  zu bestimmen. Die übrigen ergeben sich aus der Symmetrie der Molekel. Wenn aber nicht alle beliebigen Derivate betrachtet werden sollen, so genügt auch die Bestimmung eines Teils dieser Grössen.

Den Substituentenparameter für die Aminogruppe  $b_{NH_2}$  kann man willkürlich gleich 1 setzen.

Wenn die Wellenlängenänderungen der monosubstituierten Derivate exakt wiedergegeben werden sollen, und wenn die Näherung für die zahlreichen 1,4-disubstituierten Derivate eine minimale Summe der Fehlerquadrate ergeben soll, so erhält man durch Ausgleichsrechnung die in Fig. 1 enthaltenen Werte für  $\alpha_1, \alpha_{11}$  und  $2\alpha_{14}$  sowie

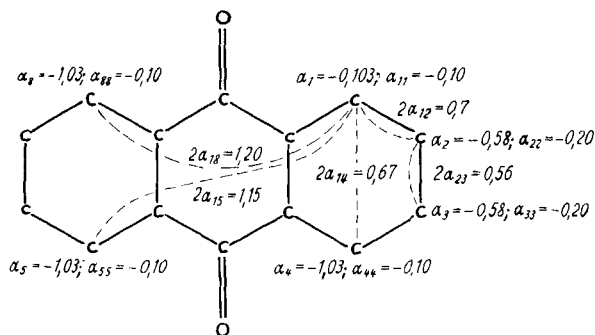


Fig. 1.

die meisten der in Tab. II aufgeführten Werte der Substituentenkonstanten  $b$ . Damit ergeben sich aus den gemessenen 2-substituierten und 2,3-disubstituierten Derivaten  $\alpha_2, \alpha_{22}$  und  $2\alpha_{23}$  und schliesslich aus den 1,2-disubstituierten  $2\alpha_{12}$ , aus den 1,5-disubstituierten  $2\alpha_{15}$  und aus den 1,8-disubstituierten  $2\alpha_{18}$ . Da die Zahl der vorliegenden 1,4-disubstituierten Derivate diejenige der andern disubstituierten weit überwiegt, halten wir es für gerechtfertigt, dass bei dieser Auswertemethode den aus den 1,4-Derivaten bestimmten Parametern erhöhtes Gewicht beigelegt wird.

<sup>8)</sup> Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Berlin 1951; R. H. Peters & H. H. Sumner, J. chem. Soc. 1953, 2101.

Tabelle I.

Nr.	Substitution								Langwelligste Absorption					
									gemessen				berechnet	
	1	2	3	4	5	6	7	8	$\lambda_{\text{max}}$	f	$\Delta E_{\text{eV}}$	$ \bar{q} $	$\Delta E_{\text{eV}}$	$ \bar{q} $
47	H	H	H	H	H	H	H	H	327	0,094	3,80	0,157	id.	id.
1	OH								405	0,113	3,06	0,192	id.	id.
6	OCH <sub>3</sub>								380	0,099	3,26	0,174	id.	id.
16	NH <sub>2</sub>								465	0,114	2,67	0,206	id.	id.
23	NHCH <sub>3</sub>								508	0,101	2,44	0,204	id.	id.
24	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>								504	0,092	2,46	0,194	id.	id.
26	NHPh								508	0,112	2,44	0,214	id.	id.
48	NHCOPh								415	0,152	2,99	0,226	id.	id.
65	NHCOCH <sub>3</sub>								410	0,113	3,02	0,193	id.	id.
36	SCH <sub>3</sub>								438	0,076	2,83	0,164	id.	id.
7	Cl								337	0,105	3,68	0,169	id.	id.
68		OH							365	(0,047)	3,39	(0,122)	3,32	
69		OCH <sub>3</sub>							363	(0,060)	3,42	(0,132)	3,46	
17		NH <sub>2</sub>							410	0,091	3,02	0,174	id.	
74		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							470	0,109	2,84	0,203	2,83	
13		F							325	0,095	3,82	0,158	id.	
8		Cl							330	0,102	3,76	0,165	3,74	
5	OH	OH							416	0,119	2,98	0,199	3,06	
21	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>							480	0,143	2,58	0,235	2,59	
40	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>							465	0,112	2,67	0,204	id.	
64	NH <sub>2</sub>	NHCOPh							475	0,216	2,61	0,288	2,65	
61	Cl	NH <sub>2</sub>							405	0,069	3,06	0,150	2,99	
55	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>							410	0,061	3,02	(0,142)	3,04	
2	OH			OH					476	0,131	2,60	0,224	2,65	0,227

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Substitution								Langwelligste Absorption					
	1	2	3	4	5	6	7	8	gemessen				berechnet	
									$\lambda_{\text{m}\mu}$	f	$\Delta E_{\text{eV}}$	$ \bar{q} $	$\Delta E_{\text{eV}}$	$ \bar{q} $
18	NH <sub>2</sub>			NH <sub>2</sub>					550	0,157	2,26	0,264	2,21	0,255
34	NHCH <sub>3</sub>			NHCH <sub>3</sub>					620*	0,199	2,00	0,315	2,02	0,251
27	NHPh			NHPh					620*	0,220	2,00	0,332	2,02	0,271
49	NHCOPh			NHCOPh					490	0,150	2,54	0,243	2,60	0,295
53	NHCOPh- SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			NHCOPh- SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					485	0,146	2,56	0,239	id.	id.
10	Cl			Cl					350	0,119	3,55	0,183	3,57	0,181
25	OH			NH <sub>2</sub>					520	(0,081)	2,38	(0,196)	2,39	0,241
28	OH			NHPh					566	0,219	2,19	0,316	2,24	0,249
29	NH <sub>2</sub>			NHPh					590*	0,231	2,10	0,332	2,10	0,265
30	NHCH <sub>3</sub>			NHPh					625*	0,221	1,98	0,334	2,02	0,261
31	NHCH <sub>3</sub>			NH <sub>2</sub>					590	0,192	2,10	0,302	2,10	0,253
32	NHCH <sub>3</sub>			OCH <sub>3</sub>					540	0,142	2,30	0,248	2,30	0,221
41	NH <sub>2</sub>			OCH <sub>3</sub>					500	0,136	2,48	0,234	2,47	0,223
37	NH <sub>2</sub>			Cl					466	0,131	2,66	0,222	2,63	0,218
50	NH <sub>2</sub>			NHCOPh					532	0,153	2,33	0,256	2,35	0,275
54	NHCOPh- SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			NHCOPh					486*	0,162	2,55	0,252	2,54	0,267
57	NH <sub>2</sub>			NO <sub>2</sub>					460	0,095	2,70	0,188	2,64	0,211
66	NHCH <sub>3</sub>			Br					510	0,115	2,43	0,217	id.	id.
44	NO <sub>2</sub>			Cl					335	0,112	3,70	0,174	3,70	id.
3	OH				OH				428	0,191	2,89	0,256	2,86	0,227
20	NH <sub>2</sub>				NH <sub>2</sub>				480	(0,206)	2,58	(0,282)	2,69	0,255
59	NH <sub>2</sub>				OCH <sub>3</sub>				460	0,138	2,70	0,226	2,70	0,223
9	Cl				Cl				347	0,108	3,57	0,174	3,60	0,181

Schluss nächste Seite

Tabelle I (Schluss).

Nr.	Substitution								Langwelligste Absorption					
									gemessen				berechnet	
	1	2	3	4	5	6	7	8	$\lambda_{\text{max}}$	f	$\Delta E_{\text{eV}}$	$ \bar{q} $	$\Delta E_{\text{eV}}$	$ \bar{q} $
38	NH <sub>2</sub>					Cl			470	0,122	2,64	0,215		
4	OH							OH	430	0,225	2,89	0,279	2,88	0,227
35	OCH <sub>3</sub>							OCH <sub>3</sub>	385	0,141	3,22	0,209	3,02	0,191
22	NH <sub>2</sub>							NH <sub>2</sub>	492	0,173	2,52	0,262	2,73	0,255
11	Cl							Cl	344	0,102	3,61	0,168	3,60	0,181
19	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>							442	(0,072)	2,80	(0,160)	id.	
56	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>						420	(0,076)	2,95	(0,160)	3,04	
62	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl						414	0,094	3,00	0,177	3,04	
63	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Br						406	0,079	3,05	0,161	3,02	
12	Cl	Cl	Cl						330	0,102	3,76	0,165	3,69	
15	Br	Br	Br						330	(0,119)	3,76	(0,178)	id.	
14	J	J	J						340	(0,154)	3,65	(0,205)	id.	
72	Cl	Cl				Cl			330	0,109	3,76	0,171	id.	
73	Cl	Cl				Cl			330	0,106	3,76	0,168	id.	
39	NH <sub>2</sub>								477	0,115	2,60	0,210	id.	
43	OH	NH <sub>2</sub>							530	0,175	2,34	0,274	2,24	
58	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>							645	0,166	1,93	0,294	2,20	
60	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>							550*	0,171	2,26	0,275	2,30	
46	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>							473	0,121	2,62	0,215	id.	
67	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>					NH <sub>2</sub>	610*	(0,205)	2,03	(0,317)	4,21	0,353
45	NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>					OH	590	(0,139)	2,10	(0,257)	4,19	0,325
33	NO <sub>2</sub>	OH	OH					OH	510	0,208	2,43	0,293	3,03	0,267

\* Schwerpunkt einer Doppelbande. ( ) f-Wert möglicherweise ungenau.

id. Die Substanz wurde allein zur Bestimmung der Parameter verwendet. Die Übereinstimmung ist daher selbstverständlich.

Für diejenigen in Tab. II enthaltenen Substituenten, für welche keine 1-monosubstituierten Substanzen vorlagen, wurden die Parameter aus entsprechenden 1,4-disubstituierten Verbindungen ermittelt.

**Tabelle II.**

Parameter b und c für verschiedene Substituenten.

Substituent	b	c	Substituent	b	c
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,18	0,8	NHCOCH <sub>3</sub> . . . . .	0,70	0,7
NHCH <sub>3</sub> . . . . .	1,18	0,9	OH . . . . .	0,67	0,7
NHPh . . . . .	1,18	1,2	OCH <sub>3</sub> . . . . .	0,50	0,3
NH <sub>2</sub> . . . . .	1	1	Cl . . . . .	0,11	0,2
SCH <sub>3</sub> . . . . .	0,86	0,1	Br . . . . .	0,04 ?	—
NHCOPh . . . . .	0,73	1,4	F . . . . .	-0,03	—
NHCOPhSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	0,73	~1,4	NO <sub>2</sub> . . . . .	-0,06	—

Da uns keine passenden und in Methylenchlorid löslichen 1,3-, 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-disubstituierten Derivate zur Verfügung standen, können wir die entsprechenden  $\alpha_{ik}$  nicht angeben.

Die unter Verwendung der erhaltenen Parameterwerte berechneten Absorptionswellenlängen der vorliegenden disubstituierten Derivate sind in Tab. I ebenfalls eingetragen. Die mittlere Abweichung vom experimentellen Wert beträgt  $\pm 6 \cdot 10^{-2}$  eV, was bei einer Wellenlänge von 400 m $\mu$  einer Unsicherheit von  $\pm 8$  m $\mu$  entspricht.

Bemerkenswert ist, dass man unabhängig davon, ob ein Substituent in 1-Stellung eine H-Brücke mit dem benachbarten Carbonyl-Sauerstoff bildet oder nicht, dieselben b- und  $\alpha$ -Werte verwenden kann. Wir schliessen daraus, dass in diesem Fall die H-Brücke keinen grossen Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums hat. Andernfalls müsste sich ja, wenn die Parameter in 2-Stellung für NH<sub>2</sub>, OH, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub> das richtige Resultat geben, in 1-Stellung ein Unterschied zwischen den brückenbildenden NH<sub>2</sub> und OH einerseits und den nicht brückenbildenden N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub> andererseits zeigen. Dies ist nicht der Fall. Die etwas grössere Abweichung bei 2-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Anthrachinon ist zwanglos durch die in 1-Stellung auftretende sterische Hinderung der Koplanarität zu erklären.

Es ist nun möglich, die Absorptionswellenlänge einer grossen Zahl von weiteren disubstituierten Anthrachinonderivaten vorauszusagen. Wir berechnen z. B. für 1-SCH<sub>3</sub>-4-NHPh-Anthrachinon:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 3,80 - 1,03 \cdot 0,86 - 0,10 \cdot (0,86)^2 \\ &\quad - 1,03 \cdot 1,18_5 - 0,10 \cdot (1,18)^2 \\ &\quad + 0,67 \cdot 0,86 \cdot 1,18_5 &= 2,16 \text{ eV} \\ \lambda_{\max} &= 574 \text{ m}\mu \end{aligned}$$



Während durch unser Verfahren die Wellenlängen der disubstituierten Anthrachinone mit guter bis ausgezeichnete Näherung wiedergegeben werden, versagt die Methode für drei- und mehr-substituierte Anthrachinone. Die wenigen untersuchten 1,2,4-trisubstituierten Anthrachinone können zwar unter Verwendung eines Wertes 0,16 für  $2 \alpha_{13}$  noch einigermaßen beschrieben werden. Es zeigt sich aber, dass dieser Wert für 1,3-Diamino-anthrachinon einen vollkommen falschen Wert liefern würde. Für die 1,4,5,8-tetrasubstituierten Derivate werden die berechneten Werte sehr falsch.

Dies weist darauf hin, dass sich die Wechselwirkung eines Substituenten mit mehreren andern nicht einfach als Summe der Wechselwirkung mit jedem einzelnen der andern darstellen lässt, was sehr verständlich ist, da ja auch die Einwirkungen verschiedener Substituenten auf die Grundsubstanz nicht additiv sind. Formal könnte dem durch Hinzunahme dritter Differentialquotienten in der Entwicklung (1) Rechnung getragen werden. Die Zahl der Parameter würde aber unhaltbar gross.

Man kann natürlich eine Gruppe von z. B. tetrasubstituierten Anthrachinonen, bei denen zwei Substituenten immer gleich sind, mit unserer Methode behandeln, indem man das entsprechende disubstituierte Anthrachinon als Grundsubstanz betrachtet.

$\beta$ ) Intensitäten der langwelligsten Absorptionsmaxima. Da der Betrag des  $\vec{q}_0$  Vektors der Grundsubstanz Anthrachinon von der selben Grössenordnung wie bei den Derivaten ist, kommen Messfehler relativ stark zur Geltung. Wir beginnen deshalb mit einer vorwiegend qualitativen Diskussion.

Aus den experimentellen Daten der Tab. I geht hervor, dass in 1,4-, 1,5- und 1,8-disubstituierten Derivaten die Inkremente der  $|\vec{q}|$  Werte gegenüber Anthrachinon sich nahezu skalar addieren oder dass das disubstituierte Derivat sogar einen grösseren  $|\vec{q}|$  Wert zeigt als der skalare Summe von  $|\vec{q}_0|$  mit den Inkrementen der monosubstituierten Derivate entspricht. Die so berechneten Werte sind in der letzten Kolonne von Tab. I aufgeführt. Wir schliessen aus diesem Verhalten, dass die Vektoren  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_4$ ,  $\vec{q}_5$  und  $\vec{q}_8$  eine starke Komponente in Richtung von  $\vec{q}_0$  haben müssen. Im Gegensatz hiezu findet man bei 2-substituierten und 2,3-disubstituierten Derivaten nur eine kleine Intensitätszunahme. Falls  $\vec{q}_2$ ,  $\vec{q}_3$ ,  $\vec{q}_6$  und  $\vec{q}_7$  nicht unerwartet klein sind, müssen diese Vektoren daher nahezu senkrecht zu  $\vec{q}_0$  stehen. Je nachdem  $\vec{q}_0$  in die Längsachse oder Querachse der Molekel gelegt wird, ergeben sich aus diesen Feststellungen die in Fig. 2 a und 2 b dargestellten, mit der Symmetrie der Molekel verträglichen Anordnungen der  $\vec{q}_i$ .

Es sollte nun möglich sein, zwischen diesen beiden Varianten zu entscheiden, indem im Fall a für gleiche Substituenten der  $|\vec{q}|$  Wert für das 1,4-disubstituierte Derivat etwas kleiner als für das entsprechende 1,8-disubstituierte Derivat sein sollte, während die Ver-

hältnisse beim Fall b gerade umgekehrt liegen müssten. Für die 1,4- und 1,5-disubstituierten Derivate kann man ähnliche Kriterien zur Entscheidung zwischen Fall a und b aufstellen. Leider ist die Streuung in den vorliegenden Messwerten grösser, als dass diese Frage entschieden werden könnte. Bei der Behandlung der Bandenverschiebung stellt man hingegen fest, dass die Beeinflussbarkeit in 2-Stellung wesentlich geringer ist als in 1-Stellung. Dies deutet darauf hin, dass die Längsachse in einer Knotenebene der Wellenfunktion im angeregten Zustand liegt und somit wahrscheinlich Fall b vorliegt. Dies würde auch gut zu der theoretischen Voraussage von *Platt*<sup>9)</sup> und dem experimentellen Befund von *Sidman*<sup>10)</sup> für Anthracen passen, dessen Spektrum demjenigen des Anthrachinons ähnlich strukturiert ist.

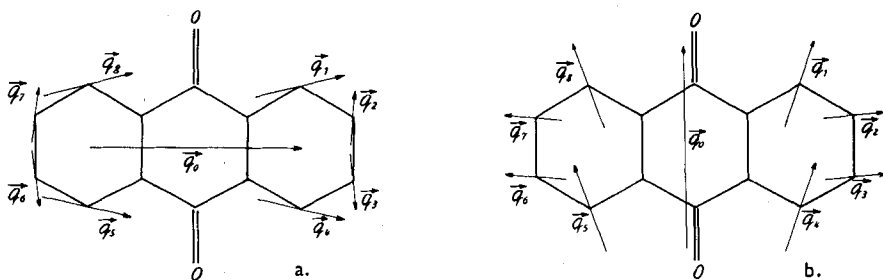


Fig. 2.

Man kann nun roh quantitativ an Hand der 1-substituierten Derivate Konstanten  $c_X$  für die verschiedenen Substituenten angeben. Wenn  $c$  für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe willkürlich gleich eins gesetzt wird, erhält man die ebenfalls in Tab. II eingetragenen Werte von  $c_X$ . Man erkennt, dass die intensitätsverstärkende Wirkung eines Substituenten durchaus nicht parallel geht mit seinem Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums.

4. Diskussion. Am Beispiel der Anthrachinonderivate zeigt sich, dass das gewählte Parameter-System die Wellenlängenverschiebungen bei disubstituierten Derivaten recht gut quantitativ zu beschreiben gestattet, und dass im Allgemeinen der Gang der Intensitäten richtig wiedergegeben wird. Die Methode kann daher mit guter Aussicht auf Übereinstimmung zur Vorhersage der Spektren anderer disubstituierter Derivate verwendet werden. Es dürfte sich daher lohnen, das Verfahren auch auf andere Substanzgruppen anzuwenden. Wie bereits in Abschnitt 3 b kurz besprochen, lässt sich auf dieser Basis der Einfluss von H-Brücken auf die Farbe behandeln. Es zeigt sich, dass die für spektroskopische Untersuchungen wichtige Polarisationsrichtung des Übergangsmomentes auch beim Vorliegen ausgedehnten Versuchsmaterials infolge der Streuung der Messwerte und des Nähe-

<sup>9)</sup> J. R. Platt, J. chem. Phys. **17**, 484 (1949).

<sup>10)</sup> J. W. Sidman, J. chem. Phys. **25**, 115 (1956).

rungscharakters der Methode nicht immer mit Sicherheit festgelegt werden kann. Wir versuchen daher gegenwärtig, solche Bestimmungen auf anderem Weg durch Messung der Dispersion des *Kerr*-Effektes vorzunehmen. Für die Zwecke der Farbstoffchemie kann jedoch schon die Kenntnis der gegenseitigen Lage von  $\bar{q}_0$  und den  $\bar{q}_1$  von Nutzen sein.

Ich danke Herrn Prof. *J. R. Platt*, Chicago, sehr dafür, dass er mich in verschiedenen Diskussionen zu dieser Art der Betrachtung angeregt hat. Herrn Dr. *W. Jenny* und Herrn Dr. *H. Bosshard*, CIBA, bin ich für die Überlassung der vielen Anthrachinonderivate sehr verpflichtet. Erl. *V. Fretz* und Herr *W. Hügin* haben durch Aufnahme der Spektren und numerische Rechnungen viel zu dieser Arbeit beigetragen. Auch ihnen gilt mein bester Dank.

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie man ein System von Parametern finden kann, mit dessen Hilfe es möglich ist, bei Kenntnis der Spektren einiger Derivate einer Grundsubstanz die Absorptionswellenlängen und Intensitäten anderer Derivate mit guter Genauigkeit zu extrapolieren. Bei der Anwendung auf disubstituierte Anthrachinonderivate ergab sich eine Genauigkeit zwischen experimentellem und berechnetem Wert von  $\pm 8 \text{ m}\mu$  in der Wellenlänge des langwelligsten  $\pi$ -Elektronenüberganges. Der Einfluss intramolekularer H-Brücken auf die Absorption scheint gering. Die Polarisationsrichtung des behandelten Überganges liegt sehr wahrscheinlich parallel der Querachse der Anthrachinonmolekel.

CIBA, Basel, Physikalische Abteilung.

### 153. Zur Konstitution des Limonins I.

#### Über den Verlauf der alkalischen Hydrolyse von Limonin und Limonol

von **A. Melera, K. Schaffner, D. Arigoni und O. Jeger.**

Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein* zum 60. Geburtstag gewidmet.

(29. V. 57.)

Limonin,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_8$  (I), ist ein neutraler, in Zitronen sowie in verschiedenen anderen Rutaceen vorkommender alicyclischer Bitterstoff<sup>1)</sup>). Es stellt den typischen Vertreter einer neuen, bisher nur spärlich untersuchten Gruppe von Naturstoffen dar, zu welcher wahrscheinlich noch andere Verbindungen, wie Nomilin,  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_9$ <sup>3)</sup>, Oba-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der früheren Literatur findet man bei *L. Brachvogel*, Arch. Pharmaz. **285**, 57 (1952).

<sup>2)</sup> Die Identität des Limonins mit Evodin, Dictamnolacton und Obakulacton wurde von *M. S. Schechter & H. L. Haller*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1307 (1940), festgestellt.

<sup>3)</sup> *O. H. Emerson*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 545 (1948).