

194. Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen I¹⁾

von Hans Kuhn.

(22. VI. 48.)

1. Einleitung.

Die Lage der Absorptionsbanden organischer Moleküle im Ultravioletten und im Sichtbaren ist in wenigen Fällen auf Grund quantenmechanischer Berechnungen ermittelt worden. Sklar²⁾ und Förster³⁾ haben in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung die Lage der ersten (langwelligen) Absorptionsbande in einigen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fulven, Butadien und Azulen) ermittelt. Die Berechnungen dieser Autoren wurden unter Zugrundelegung der beiden unter den Namen *bond orbital*-Methode und *molecular orbital*-Methode bekannten Näherungsverfahren durchgeführt. Ebenfalls unter Zugrundelegung der genannten Näherungsverfahren wurde von Hückel⁴⁾, Lennard-Jones⁵⁾, Mulliken⁶⁾, Coulson⁷⁾ und Förster⁸⁾ die Absorption der Polyene, von Herzfeld und Sklar⁹⁾ die Absorption der Polymethinfarbstoffe und von Pauling¹⁰⁾ die Absorption von weiteren Farbstoffen berechnet. Dabei wurden jedoch keine quantitativen Ansätze gewonnen, welche zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Erfahrung gegeben hätten. Es fehlt daher bisher ein befriedigender Weg zur quantitativen Deutung der Absorption organischer Farbstoffe¹¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit der quantitativen Deutung von Lage und Intensität der Absorptionsbanden von einfach gebauten organischen Farbstoffen. Die Grundlage bildet ein

¹⁾ Vorgetragen im Chemischen Kolloquium der Universität Basel am 22. Januar 1948. Siehe auch: H. Kuhn, J. Chem. Phys. **16**, No. 8 (1948).

²⁾ A. L. Sklar, J. Chem. Phys. **5**, 669 (1937).

³⁾ T. Förster, Z. El. Ch., **45**, 548 (1939).

⁴⁾ E. Hückel, Z. Physik, **70**, 204 (1931); Z. El. Ch. **43**, 752 (1937).

⁵⁾ J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. **158**, 280, 297 (1937).

⁶⁾ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **7**, 364, 570 (1939).

⁷⁾ C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. **164**, 383 (1938); **169**, 413 (1939).

⁸⁾ T. Förster, Z. phys. Ch. (B) **47**, 245 (1940).

⁹⁾ K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys. **10** 508 (1942); A. L. Sklar, J. Chem. Phys. **10**, 521 (1942); K. F. Herzfeld und A. L. Sklar, Rev. mod. Phys. **14**, 294 (1942).

¹⁰⁾ L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. **25**, 577 (1939).

¹¹⁾ Qualitative Betrachtungen über das Zustandekommen der Absorption von Farbstoffen siehe C. R. Bury (Am. Soc. **57**, 2115 (1935), und insbesondere L. Pauling, Kapitel 22 in Gilman's „Organic Chemistry“, John Wiley and Sons, New York 1938, und Proc. Nat. Acad. Sci. **25**, 577 (1939) sowie G. N. Lewis und M. Calvin (Chem. Rev. **25**, 273 (1939)).

Modell für die Farbstoffmolekel, welches analog ist zu dem insbesondere von *Sommerfeld*¹⁾ als Modell für das Metall verwendeten Bild des freien Elektronengases. Unter Zugrundelegung einer auf diesem Modell beruhenden Näherungsbetrachtung, welche sich hier gegenüber der *bond orbital*- und *molecular orbital*-Methode als überlegen erweist, befassen wir uns in einem ersten Abschnitt (Teil I) mit der quantitativen Deutung der Lage der ersten (langwelligen) Absorptionsbande von symmetrischen Cyaninfarbstoffen. In einer folgenden Arbeit (Teil II) benützen wir das vorgeschlagene Modell zur Ermittlung der Intensität der ersten Absorptionsbande symmetrischer Cyanine und wenden uns nach einer eingehenderen Begründung und Verfeinerung des Modells der Frage der Absorption der Polyene und der unsymmetrischen Cyaninfarbstoffe zu. In einem dritten Abschnitt (Teil III) behandeln wir die Frage der Absorption der Porphyrinkörper. In einem vierten Abschnitt (Teil IV) übertragen wir die Betrachtungen der drei ersten Abschnitte auf eine Anzahl weiterer Typen farbiger, organischer Verbindungen.

Bekanntlich ist die Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht dadurch bedingt, dass eine Molekel vom Grundzustand in einen Elektronenanregungszustand gebracht wird. Zwischen der Frequenz ν eines Absorptionsmaximums und der Energiedifferenz ΔE zwischen Grundzustand und entsprechendem angeregten Zustand besteht die Frequenzbeziehung von *Bohr*, $\Delta E = h\nu$, die uns gestattet, aus der Energie der möglichen Anregungszustände einer Molekel Aussagen über deren Absorptionsspektrum zu erhalten. Um die dem Maximum der ersten (im Falle von Farbstoffen besonders wichtigen) Absorptionsbande einer Molekel entsprechende Frequenz ν_1 zu ermitteln, stehen wir demgemäß vor der Aufgabe, die Energiedifferenz ΔE_1 zwischen Grundzustand und energieärmstem Elektronenanregungszustand aufzufinden; es ist dann die Frequenz $\nu_1 = \Delta E_1/h$ und die Wellenlänge im Vakuum

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} = \frac{hc}{\Delta E_1}. \quad (1)$$

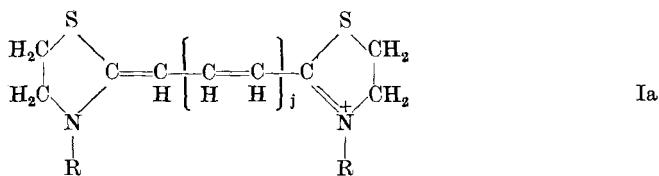
Darin ist h die *Planck'sche Konstante* und c die Lichtgeschwindigkeit.

2. Lage des ersten (langwelligen) Absorptionsmaximums in symmetrischen Cyaninen.

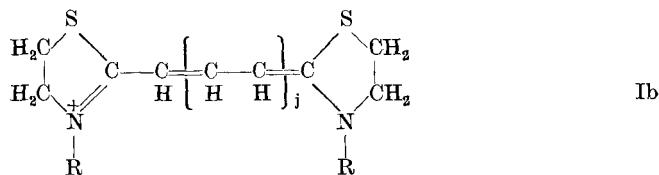
a) Eindimensionales Elektronengasmodell zur Beschreibung des Verhaltens der π -Elektronen der Polymethinkette.

Betrachten wir einen symmetrischen Cyaninfarbstoff, dessen gefärbtes Kation als Resonanzform zwischen den beiden äquivalenter Grenzstrukturen

¹⁾ Siehe z. B. *A. Sommerfeld* und *H. Bethe*, Handbuch der Physik Bd. 24, zweite Auflage.



und



aufgefasst wird. Diese Darstellungsweise lässt erkennen, dass die Polymethinkette nicht bestimmt lokalisierte, aufeinanderfolgende Einfach- und Doppelbindungen enthält, sondern als eine Kette gleichartiger C-C-Bindungen (die in ihrem Charakter zwischen Einfach- und Doppelbindungen stehen) aufzufassen ist.

Nach den Ergebnissen quantentheoretischer Betrachtungen¹⁾ haben wir das Zustandekommen dieses Bindungszustandes in der folgenden Weise physikalisch zu deuten. Die Mitten sämtlicher Atome der Polymethinkette liegen in einer Ebene, etwa der xy-Ebene in Fig. 1a und sind durch die in dieser Figur durch Striche angedeuteten

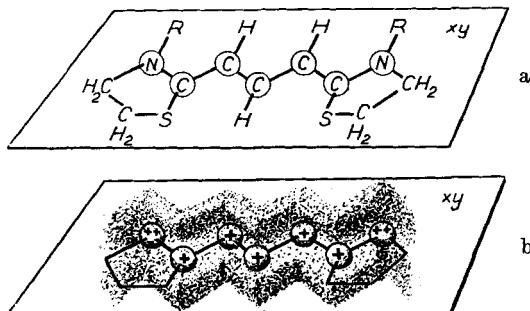


Fig. 1a, b.

Kation des Cyaninfarbstoffs Ia, Ib mit $j = 1$. a) Molekelerüst, b) π -Elektronengas, welches als Ladungswolke der Polymethinkette entlang oberhalb und unterhalb der xy-Ebene ausgebreitet ist.

σ -Bindungen verbunden. Von jedem C-Atom der Polymethinkette sowie von den zwei N-Atomen zu beiden Seiten der Kette gehen drei derartiger σ -Bindungen aus, welche miteinander Winkel von 120°

¹⁾ Siehe z. B. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (A) 61, 115 (1941); L. Pauling und E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1935; H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, Quantum Chemistry, Wiley and Sons Inc., New York 1944.

bilden. Zur Formung dieser Bindungen benützt jedes C-Atom und jedes N-Atom je drei Valenzelektronen; es bleiben dann von jedem Kohlenstoffatom das vierte Valenzelektron und von den beiden Stickstoffatomen insgesamt drei Elektronen der Aussenschale übrig; die Anzahl der übrigbleibenden Elektronen ist also gleich

$$N = Z + 1 \quad (2)$$

wobei Z die Anzahl der Atome darstellt, welche miteinander zu einer Kette resonierender Einfach- und Doppelbindungen verbunden sind. Wie man leicht erkennt, ist

$$Z = 2j + 5 \quad (\text{Farbstoff Ia, Ib}) \quad (3)$$

wobei j den in den Strukturformeln Ia, Ib enthaltenen Parameter darstellt.

Die N in dieser Weise verfügbaren sog. π -Elektronen befinden sich in dem durch das übrige Molekelerüst gegebenen Coulomb'schen Feld. Sie werden von den positiv geladenen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen der Polymethinkette angezogen, stehen aber anderseits unter der abstoßenden Wirkung der für σ -Bindungen verwendeten, in der xy -Ebene konzentrierten Elektronen und stossen sich schliesslich gegenseitig ab. Die auf diese Weise resultierende Ladungsdichteverteilung der π -Elektronen ist in Fig. 1b angedeutet; diese Elektronen bilden in ihrer Gesamtheit ein Elektronengas, das als Ladungswolke der Polymethinkette entlang oberhalb und unterhalb der xy -Ebene ausgebreitet ist.

Die Lichtabsorption unserer Molekel im Sichtbaren oder nahen Ultravioletten ist mit einer Wechselwirkung des Lichtvektors mit den beweglichen π -Elektronen und demgemäß mit einem Übergang des π -Elektronengases in einen angeregten Zustand verknüpft; die übrigen in σ -Bindungen verwendeten Valenzelektronen der Polymethinkette würden erst durch sehr kurzwelliges ultraviolettes Licht angeregt und dürfen daher bei der Einwirkung von Licht des uns interessierenden Wellenlängenbereichs als unbeeinflusst betrachtet werden. Die Frage nach der Lage der langwelligen Absorptionsbande unseres Farbstoffs kann also zurückgeführt werden auf die Frage nach dem Energieunterschied zwischen Grundzustand und energieärmstem Anregungszustand des π -Elektronengases der Polymethinkette.

Wir wollen ein einzelnes Elektron unseres π -Elektronengases herausgreifen und mit diesem Teilchen der Polymethinkette entlang fortschreiten, etwa entlang der in Fig. 2a durch einen punktierten Linienzug angedeuteten Zickzacklinie. Die potentielle Energie des herausgegriffenen Elektrons, welches im Potentialfeld des Molekelerüstes und der übrigen π -Elektronen steht, nimmt dann etwa in der in Fig. 2b durch einen punktierten Linienzug dargestellten Weise alternierend ab und zu, je nachdem wir uns dem Zentrum eines ein-

fach positiv geladenen Kohlenstoffatoms (oder eines zweifach positiv geladenen Stickstoffatoms) nähern oder entfernen; zu beiden Seiten der Polymethinkette nimmt die potentielle Energie stark zu (Fig. 2b).

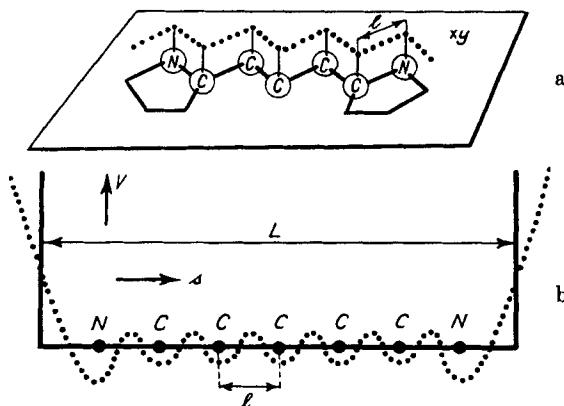


Fig. 2a, b.

Wir schreiten mit einem herausgegriffenen π -Elektron entlang dem in Fig. 2a punktiert angedeuteten Linienzug. Die potentielle Energie V des Elektrons nimmt (im Feld des Molekelgerüsts und der übrigen π -Elektronen) alternierend ab und zu (punktirte Linie in Fig. 2b). Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass V der Kette entlang konstant sei und zu beiden Seiten nach Unendlich anwachse (ausgezogene Linie in Fig. 2b).

Für eine quantitative Betrachtung nehmen wir zur Vereinfachung an, dass die potentielle Energie des Elektrons beim Fortschreiten entlang der Polymethinkette (entlang dem punktierten Linienzug in Fig. 2a) konstant bleibe und zu beiden Seiten der Kette plötzlich nach Unendlich anwachse; wir denken uns demgemäß den in Fig. 2b punktiert angedeuteten Linienzug durch die ausgezogene Linie in dieser Figur ersetzt. Ferner nehmen wir an, dass sich das herausgegriffene Elektron allein in der Kettenrichtung (entlang der punktierten Zickzacklinie in Fig. 2a) ausbreiten könne. Wir denken uns also die in Wirklichkeit vorhandene dreidimensionale Verteilung der Ladung des herausgegriffenen Elektrons über die in Fig. 1b angedeutete Ladungswolke durch eine eindimensionale Verteilung ersetzt.

Wir werden im Teil II auf Grund einer eingehenderen quantentheoretischen Untersuchung zeigen, dass die beiden vereinfachenden Annahmen die im folgenden gezogenen Schlussfolgerungen hinsichtlich des optischen Verhaltens von symmetrischen Cyaninfarbstoffen nicht beeinflussen.

Die zickzackförmige Strecke, über welche sich das so idealisiert gedachte π -Elektron ausbreiten kann, besitzt gemäß Fig. 2b oder Fig. 3 die Länge

$$L = (Z+1) l \quad (4)$$

Darin ist, wie erwähnt, Z die Anzahl der Atome, welche miteinander zu einer Kette resonierender Einfach- und Doppelbindungen verbunden sind, und l der Bindungsabstand zwischen zwei benachbarten Atomen. (Im betrachteten Fall eines Cyaninfarbstoffs ist l gleich $1,39 \times 10^{-8}$ cm, d. h. gleich dem Bindungsabstand einer C—C-Anderthalbbindung [C—C-Bindung mit Bindungszahl 1,5¹]), wie sie in Benzol vorliegt.)

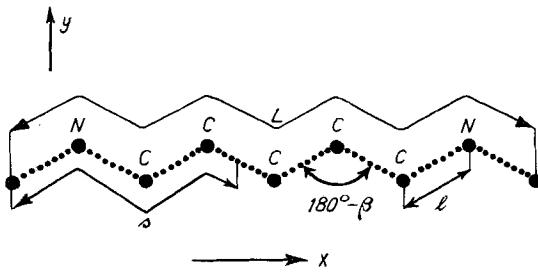


Fig. 3.

Nach unseren Modellvorstellungen breiten sich die π -Elektronen als eindimensionales Elektronengas entlang der Polymethinkette über eine zickzackförmige Strecke der Länge $L = l (Z+1)$ aus.

Die Wellenfunktion ψ eines π -Elektrons ergibt sich unter Zugrundelelung der beschriebenen Modellvorstellung aus der Schrödinger Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} ((E - V(s)) \psi = 0 \text{ wobei gilt: } \begin{cases} V = 0 & \text{für } 0 < s < L \\ V = \infty & \text{für } s > L \\ & \text{und } s < 0 \end{cases} \quad (5)$$

Darin ist s der Abstand (der Strecke L entlang gemessen) eines Punktes auf der Strecke L vom Anfangspunkt der Strecke (siehe Fig. 3). m ist die Masse eines Elektrons. Bekanntlich besitzt (5) nur für ganz bestimmte Werte der Gesamtenergie E eine mögliche Lösung, nämlich für die Werte²)

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8 m L^2} \quad n = 1; 2; 3; \dots \dots \quad (6)$$

Die zum Energiewert E_n gehörende Wellenfunktion ψ_n lautet²⁾:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi s}{L} n \quad (\text{für } 0 < s < L) \quad (7)$$

Nach (2) und (3) besteht unser π -Elektronengas aus insgesamt $N = Z + 1 = 2j + 6$ Elektronen. Nach dem *Pauli*'schen Ausschlusssprinzip können sich nun höchstens zwei Elektronen (mit antiparallelem Spin) in ein und demselben Quantenzustand befinden.

¹⁾ Vgl. *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York 1945, zweite Auflage.

²⁾ Vgl. z. B. *L. Pauling* und *E. B. Wilson*, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Co., New York 1935, Kapitel 14.

Im Grundzustand der betrachteten Moleköl (d. h. in ihrem energieärmsten Zustand) werden die $N/2$ stabilsten Quantenzustände der Energie $E_1, E_2, \dots, E_{N/2}$ durch je zwei Elektronen besetzt, während die übrigen Zustände leer sind. Die Energie eines Elektrons, welches sich im höchsten durch zwei Elektronen besetzten Quantenzustand befindet, ist gemäss Gleichung (6) gleich:

$$E_{N/2} = \frac{h^2}{8 m L^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2 \quad (8)$$

b) Anregung des π -Elektronengases. Wellenlänge λ_1 des Maximums der ersten Absorptionsbande.

Das Erscheinen der ersten Absorptionsbande entspricht einem Übergang der Moleköl vom Grundzustand in den ersten Elektronenanregungszustand. Dieser Übergang kommt dadurch zustande, dass eines der beiden π -Elektronen, die sich im höchsten besetzten Quantenzustand No. $N/2$ befinden, in den nächst höheren, unbesetzten Quantenzustand No. $(N/2) + 1$ springt. Die Energie des Elektrons im neuen Quantenzustand ist gleich:

$$E_{(N/2)+1} = \frac{h^2}{8 m L^2} \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 \quad (9)$$

Nach (8) und (9) ist die Energiedifferenz ΔE_1 zwischen den beiden Zuständen des betrachteten Elektrons und damit die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem Elektronenanregungszustand der Moleköl gleich

$$\Delta E_1 = E_{(N/2)+1} - E_{N/2} = \frac{h^2}{8 m L^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] = \frac{h^2}{8 m L^2} (N+1). \quad (10)$$

Durch Einführen von (10) in (1) folgt für die Wellenlänge des Maximums der ersten (langwelligen) Absorptionsbande die Beziehung:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{\Delta E_1} = \frac{8 m c}{h} \frac{L^2}{N+1} \quad (\text{Maximum der ersten Bande}) \quad (11)$$

Nach (4) und (2) ist $L = N \cdot l$ und damit:

$$\lambda_1 = \frac{8 m c}{h} \frac{l^2 N^2}{N+1} \quad (\text{Maximum der ersten Bande}) \quad (12)$$

Darin ist, woran erinnert sei, m die Masse des Elektrons ($9,107 \times 10^{-28}$ g), c die Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \times 10^{10}$ cm sec $^{-1}$), h das Planck'sche Wirkungsquantum ($6,624 \times 10^{-27}$ erg.sec.), l der Bindungsabstand der Kettenglieder ($1,39 \times 10^{-8}$ cm) und N die Anzahl der Elektronen im Elektronengas. Man erkennt die wichtige Tatsache, dass in Gleichung (12) neben den Grössen l und N keine weiteren für die Moleköl charakteristische Parameter auftreten¹⁾.

¹⁾ Im Gegensatz dazu enthalten nach Herzfeld und Sklar (l. c.) die Beziehungen für die Lage der ersten Absorptionsbande von Cyaninfarbstoffen, welche unter Benützung der bond orbital- und der molecular orbital-Methode erhalten worden sind, Parameter, welche experimentell aus der Lage der ersten Absorptionsbande mindestens eines Vertreters dieser Farbstoffgruppe bestimmt werden müssen (vgl. Anm. 1 Seite 1449).

c) Vergleich mit der Erfahrung.

Cyanin Ia, Ib.

Durch Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte der Grössen m , c , h und l in Gl. (12) ergibt sich die Beziehung:

$$\lambda_1 = 637 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{N^2}{N+1} \text{ (cm)} \quad (13)$$

oder auf Grund von (2) und (3):

$$\lambda_1 = 637 \cdot \frac{(2j+6)^2}{2j+7} \text{ (\AA}) \quad (\text{Farbstoff Ia, Ib; Maximum der ersten Bande}) \quad (14)$$

In dem für den Vergleich mit der Erfahrung wichtigen Fall $j = 1$ wird nach (14)

$$\lambda_1 = 4530 \text{ \AA} \quad (\text{theoretisch nach [14] für } j = 1)$$

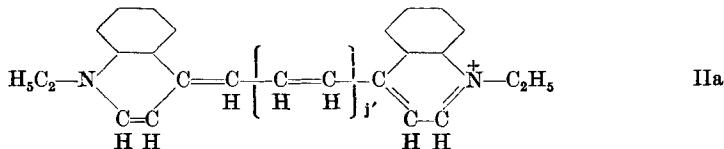
Der experimentell von *Brooker*¹⁾ aus dem Absorptionsspektrum des Farbstoffes Ia, Ib mit $j = 1$ gefundene Wert

$$\lambda_1 = 4450 \text{ \AA} \quad (\text{experimentell für } j = 1)$$

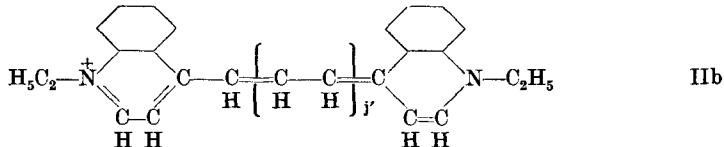
stimmt mit dem angegebenen theoretischen Wert gut überein.

Carbocyanin IIa, IIb.

Für den weiteren Vergleich mit der Erfahrung betrachten wir die symmetrischen Carbocyaninfarbstoffe, deren Kationen die äquivalenten Grenzstrukturen



und



besitzen. Zwischen den beiden Stickstoffatomen erstreckt sich auch hier eine Kette resonierender Einfach- und Doppelbindungen, welche in diesem Fall aus

$$Z = 2j' + 9 \quad (\text{Farbstoff IIa, IIb}) \quad (15)$$

aneinandergegliederten Atomen besteht; j' stellt den in den Strukturformeln IIa, IIb enthaltenen Parameter dar. Da wie im vorangehend betrachteten Fall insgesamt $N = Z + 1$ π -Elektronen der Kette entlang über eine Strecke der Gesamtlänge $L = 1(Z + 1)$ ausgebreitet

¹⁾ L. G. S. Brooker, Rev. mod. phys., 14, 275 (1942); Kapitel 4 in Burk und Grummitt, Advances in Nuclear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York 1945.

sind, ist auch die Lage des Absorptionsmaximums wiederum durch Gleichung (12) oder (13) festgelegt. Wegen (15) gilt jetzt:

$$\lambda_1 = 637 \frac{N^2}{N+1} = 637 \frac{(2j'+10)^2}{2j'+11} (\text{\AA}) \quad (\text{Farbstoff IIa, IIb}) \quad (16)$$

Die nach Gl. (16) für verschiedene Werte von j' (bzw. Z oder N) sich ergebenden Werte von λ_1 sind in Tabelle I (Kolonne 4) zusammengestellt. Die experimentell von *Brooker* (l. c.) aus dem Absorptionsspektrum der Farbstoffe IIa, IIb erhaltenen Werte (Kolonne 5) stehen in guter Übereinstimmung zu den theoretischen Werten.

Tabelle I.
Carbocyanin IIa, IIb.

Z	N	j'	λ_1 (theor. nach Gl. [16]) Å	λ_1 (exp. nach 'Brooker') Å
9	10	0	5790	5900
11	12	1	7060	7100
13	14	2	8340	8200
15	16	3	9590	9300

In Fig. 4 ist (gemäss Gleichung (16)) die Wellenlänge λ_1 des ersten Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von N als ausgezogene Kurve dargestellt. Die empirischen Werte (wie sie in Tabelle I zusammengestellt wurden) sind in dieser Figur durch umkreiste Punkte angedeutet¹⁾.

1) Der ungefähr linear verlaufende Anstieg von λ_1 mit N wird auch auf Grund der *molecular orbital*-Methode erhalten. Nach *Herzfeld* und *Sklar* (l. c.) folgt nach dieser Methode für genügend grosse Werte von N

$$\lambda_1 = \frac{hc}{2\beta\pi} N.$$

(Genauer genommen ergibt sich nach *Herzfeld* und *Sklar*, je nach dem ein bestimmter Parameter R, dessen Grösse als unbekannt betrachtet werden muss, gross oder klein gegen eins ist,

$$\lambda_1 = \frac{hc}{2\beta \sin \frac{\pi}{N}} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_1 = \frac{hc}{2\beta \sin \frac{\pi}{N-2}}. \quad \left. \right)$$

Die Grösse β in diesen Beziehungen ist ein Parameter, welchem man auf Grund der empirischen Werte der Resonanzenergie einer Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe den Wert 20 Kcal/Mol zuzuschreiben hat (vgl. z. B. *Eyring, Walter, Kimball* (l. c.) Seite 256). Setzen wir diesen Wert in die angegebene Beziehung von *Herzfeld* und *Sklar* ein, so wird

$$\lambda_1 = 2300 \cdot N \text{ (\AA)} \quad (\text{theoretisch nach } \textit{molecular orbital}-\text{Methode mit } \beta = 20 \text{ Kcal/Mol}).$$

Nach dieser Beziehung folgen für die Wellenlängen λ_1 der Absorptionsmaxima der experimentell untersuchten Carbocyanine Werte, welche gegenüber den experimentell gefundenen Werten viermal zu gross sind. Um die Ausdrücke von *Herzfeld* und

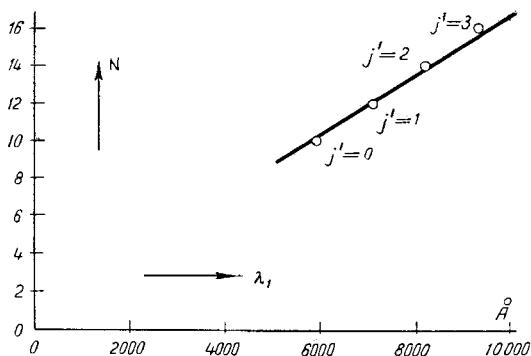
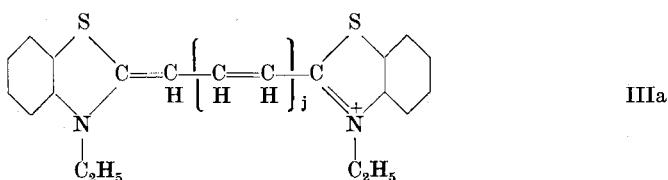


Fig. 4.

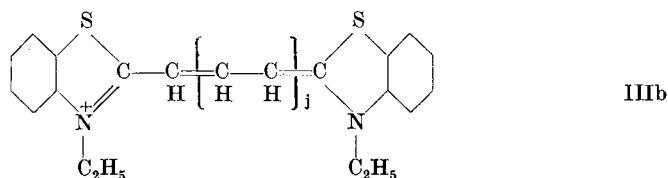
Carbocyanin IIa, IIb. Ordinate: N (Anzahl der π -Elektronen in der Polymethinkette [es ist $N = 2 j' + 10$, wobei j' den in den Strukturformeln IIa, IIb enthaltenen Parameter darstellt]). Abszisse: λ_1 (Wellenlänge des Maximums der ersten [im Sichtbaren liegenden] Absorptionsbande). Ausgezogene Linie: theoretischer Verlauf nach Gleichung (16). Umkreiste Punkte: empirische Werte nach Brooker. Der Verlauf der theoretischen Kurve wird durch die Anzahl N der π -Elektronen und durch die Länge der Polymethinkette vollständig festgelegt und ist von keinem weiteren für die Molekel charakteristischen Parameter abhängig.

Cyanin IIIa, IIIb.

Als weiteres Beispiel für den Vergleich mit der Erfahrung betrachten wir das Kation eines symmetrischen Cyaninfarbstoffs mit den Grenzstrukturen



und



Sklar den empirischen Werten von λ_1 anzupassen, hat man darin der Überlappungsenergie β den Betrag 80 Kcal/Mol zuzuschreiben, einen Wert der viel zu gross erscheint und viermal grösser ist als der angeführte Wert 20 Kcal/Mol, der aus der Resonanzenergie folgt.

Die bond orbital-Methode liefert nach den Ergebnissen von Herzfeld und Sklar (l. c.) selbst für den angenähert linearen Anstieg von λ_1 mit N, wie er experimentell festgestellt wird, keine Erklärung; es wird auf Grund dieser Methode (je nachdem ob ein von den genannten Autoren eingeführter und als unbekannt betrachteter Parameter R gross oder klein gegen eins ist) ein quadratischer bzw. exponentieller Anstieg erwartet.

Es unterscheidet sich vom Kation Ia, Ib nur durch das Vorhandensein der beiden stark polarisierbaren Benzolkerne an beiden Enden der Kette resonierender Einfach- und Doppelbindungen. Wir vernachlässigen zunächst die von den beiden Benzolkernen auf die π -Elektronen der Polymethinkette ausgeübten Störungen. Es ist dann λ_1 , genau wie im Falle des Farbstoffs Ia, Ib, gegeben durch die Beziehung (14), welche lautet:

$$\lambda_1 = 637 \frac{(2j+6)^2}{2j+7} \text{ Å} \quad (\text{Farbstoff IIIa, IIIb; Störung durch Benzolkerne vernachlässigt}). \quad (17)$$

Die Werte von λ_1 , welche sich nach Gleichung (17) für verschiedene Werte von j (bzw. Z oder N) ergeben, sind in Tabelle II (Kolonne 4) zusammengestellt. Die experimentell von *Brooker* (l. c.) erhaltenen Werte, welche in Tabelle II (Kolonne 6) aufgeführt sind, stehen mit diesen Werten in befriedigender, aber nur angenäherter Übereinstimmung. Die theoretischen Werte sind durchwegs kleiner als die experimentellen Werte.

Tabelle II.
Cyanin IIIa, IIIb

Z	N	j	λ_1 (theor. nach Gl. (17)) Å	λ_1 (theor. nach Gl. (19)) Å	λ_1 (exp. nach Brooker) Å
5	6	0	3280	4050	4250
7	8	1	4530	5320	5550
9	10	2	5790	6570	6500
11	12	3	7060	7870	7600
13	14	4	8340	9160	8700 ¹⁾
15	16	5	9590	10 400	9950 ¹⁾

Um den Einfluss der beiden Benzolkerne auf die Grösse von λ_1 in Berücksichtigung zu bringen, greifen wir wie in Abschnitt 2a ein π -Elektron der Polymethinkette heraus und führen es in der in Fig. 2a dargestellten Weise entlang der Kette des Farbstoffs IIIa, IIIb. Es ist ersichtlich, dass die potentielle Energie des Elektrons in diesem Fall infolge Polarisation der Benzolkerne an beiden Enden der Polymethinkette nach aussen hin weniger stark ansteigen wird als im Falle des Farbstoffs Ia, Ib. Der Tatsache des gegenüber den bisher betrachteten Fällen schwächeren Anstieges der potentiellen Energie an beiden Enden der Polymethinkette können wir dadurch Rechnung tragen, dass wir der Länge der Strecke L, über welche sich gemäss

¹⁾ Diese Werte beziehen sich auf ein Kation, welches sich vom Ion IIIa, IIIb nur dahin unterscheidet, dass es am sechsten Kohlenstoffatom der Polymethinkette eine Acetoxy-Gruppe anstelle eines Wasserstoffatoms enthält.

unserer Modellvorstellung die π -Elektronen der Polymethinkette ausbreiten können, einen um einen konstanten Wert grösseren Betrag zuschreiben als in den vorangehend betrachteten Fällen. Setzen wir

$$L = l \left(N + \frac{2}{3} \right) \quad (18)$$

(statt wie bisher $L = 1 N$), so folgt durch Einführen in Gleichung (11)

$$\lambda_1 = \frac{8 m c}{h} \frac{l^2 \left(N + \frac{2}{3} \right)^2}{N+1}$$

oder, durch Einführen der Zahlenwerte der Grössen m , c , h und l ,

$$\lambda_1 = 637 \frac{\left(N + \frac{2}{3} \right)^2}{N+1} = 637 \frac{\left(2j+6+\frac{2}{3} \right)^2}{2j+7} \text{ (Å)} \quad (\text{Farbstoff IIIa, IIIb; Störung durch Benzolkerne berücksichtigt}) \quad (19)$$

Die nach (19) für verschiedene Werte von j folgenden Beträge von λ_1 sind in Tabelle II (Kolonne 5) zusammengestellt. Diese Werte zeigen erwartungsgemäss bessere Übereinstimmung mit den empirischen Werten (Kolonne 6) als die unter Vernachlässigung der von den Benzolkernen ausgeübten Störungen berechneten Werte.

In Fig. 5 sind die beschriebenen Zusammenhänge graphisch dargestellt. λ_1 ist in Abhängigkeit von N aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf gemäss Gl. (17), die ausgezogene Linie den Verlauf gemäss Gl. (19) wieder; die empirischen Werte sind durch umkreiste Punkte dargestellt.

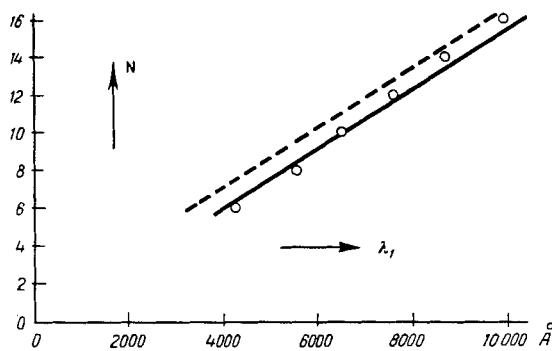


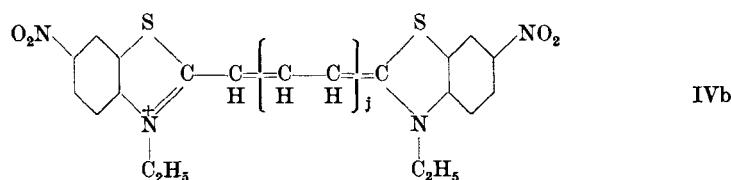
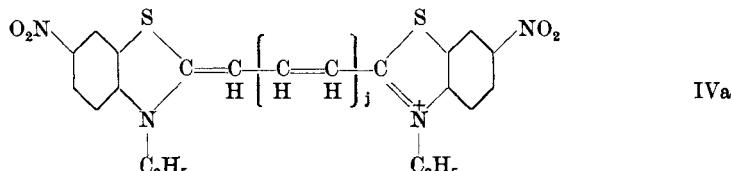
Fig. 5.

Cyanin IIIa, IIIb. Lage des Absorptionsmaximum in Abhängigkeit von der Länge der Polymethinkette. Ordinate: N ; Abszisse: λ_1 . Gestrichelte Linie: theoretischer Verlauf nach Gleichung (17) (Störung durch Benzolkerne vernachlässigt). Ausgezogene Linie: theoretischer Verlauf nach Gleichung (19) (Störung durch Benzolkerne berücksichtigt).

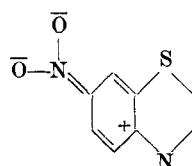
Umkreiste Punkte: empirische Werte nach Brooker.

Cyanin IVa, IVb.

Fast dieselben Verhältnisse wie im Kation IIIa, IIIb treffen wir im Kation



an, welches sich von IIIa, IIIb nur durch die Anwesenheit je einer Nitrogruppe an jedem der beiden Benzolkerne unterscheidet. Wir erwarten hier eine noch ausgeprägtere Beeinflussung des π -Elektronengases der Polymethinkette durch die aromatischen Kerne als im Falle des Farbstoffs IIIa, IIIb; denn die Nitrogruppe positiviert das in para-Stellung zu ihr liegende aromatische Kohlenstoffatom, welches in unserem Fall mit dem Amminstickstoff verbunden ist, und zwar durch das Auftreten der Grenzstruktur



Es muss dies zur Folge haben, dass die potentielle Energie der negativ geladenen π -Elektronen der Polymethinkette an beiden Enden der Kette nach dem aromatischen Kern hin noch weniger stark ansteigen wird als im Falle des Farbstoffs IIIa, IIIb. Wir erwarten daher, dass im Falle des Farbstoffs IVa, IVb die Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber dem nach Gleichung (17) berechneten Wert in Richtung grösserer Wellenlängen noch ausgeprägter sein wird als im Falle des Farbstoffs IIIa, IIIb. Das wird auch tatsächlich festgestellt. In Tabelle III (Kolonne 4) sind für verschiedene Werte von j (bzw. Z oder N) die nach Gleichung (17) unter Vernachlässigung der durch die aromatischen Ringe ausgeübten Störungen berechneten Werte von λ_1 zusammengestellt. Sie zeigen von den experimentell von Brooker erhaltenen Werten (Kolonne 6) eine stärkere Abweichung als die entsprechenden Werte im Falle der Farbstoffe IIIa, IIIb (siehe Tabelle II).

Tabelle III.
Cyanin IVa, IVb.

Z	N	j	λ_1 (theor. nach Gl. (17)) Å	λ_1 (theor. nach Gl. (21)) Å	λ_1 (exp. nach Brooker) Å
5	6	0	3280	4460	4500
7	8	1	4530	5740	5800
9	10	2	5790	7010	6800

Um den Auswirkungen der aromatischen Kerne auf das Verhalten des π -Elektronengases der Polymethinkette Rechnung zu tragen, geben wir der Strecke L den Wert

$$L = 1(N+1), \quad (20)$$

welcher um den Betrag $\frac{1}{3}L$ grösser ist als der entsprechende Wert (18) im Falle des Farbstoffs IIIa, IIIb. Wir erhalten dann durch Einführen in Gleichung (11) an Stelle von (19):

$$\lambda_1 = 637(N+1) = 637(2j+7)(\text{\AA}) \quad (\text{Farbstoff IVa, IVb; Störung durch aromatische Kerne berücksichtigt.}) \quad (21)$$

Die nach Gleichung (21) für verschiedene Werte von j (bzw. Z oder N) folgenden λ_1 -Werte sind in Tabelle III (Kolonne 5) zusammengestellt. Sie stehen in guter Übereinstimmung zu den empirischen Werten (Kolonne 6).

Herrn Professor Werner Kuhn danke ich für fördernde Diskussionen. Ebenso bin ich Herrn Professor Linus Pauling (Pasadena) dankbar, welcher mich in die neueren Methoden der Quantenchemie eingeführt hat, sowie der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*, welche mir einen Aufenthalt in Pasadena ermöglicht hatte.

Zusammenfassung.

Die Lage des Maximums der ersten (im Sichtbaren liegenden) Absorptionsbande von symmetrischen Cyaninfarbstoffen wird ermittelt unter Zugrundelegung eines Modells der Farbstoffmolekel, welches analog ist zu dem insbesondere von Sommerfeld als Modell für das Metall verwendeten Bild des freien Elektronengases. Die π -Elektronen der Polymethinkette werden als eindimensionales, freies Elektronengas betrachtet, welches sich der Polymethinkette entlang hinzieht.

Im Normalzustand sind nach dem Pauli'schen Ausschliessungsprinzip die stabilsten Energiezustände des Elektronengases durch je zwei Elektronen besetzt, während die übrigen Zustände leer sind. Das Auftreten der ersten Absorptionsbande des Farbstoffs ist verknüpft mit einem Sprung eines π -Elektrons aus dem höchsten im Normalzustand besetzten Energiezustand in den nächst höheren unbesetzten Zustand.

Für die Wellenlänge λ_1 des Maximums der ersten Absorptionsbande von symmetrischen Cyaninfarbstoffen ergibt sich die Beziehung

$$\lambda_1 = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N+1}$$

Darin stellt L die Länge der Polymethinkette und N die Anzahl von π -Elektronen dar; ferner ist m die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und h das Planck'sche Wirkungsquantum.

Es wird eine sehr gute Übereinstimmung der nach dieser Beziehung sich ergebenden λ_1 -Werte mit der Erfahrung festgestellt. Demgegenüber stehen Beziehungen für die Grösse λ_1 , welche von Herzfeld und Sklar auf Grund der bond orbital- und der molecular orbital-Methode ermittelt worden sind, mit der Erfahrung in Widerspruch:

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

195. Über Steroide und Sexualhormone.

154. Mitteilung¹⁾.

Über eine ergiebige Methode zur Herstellung des Epi-cholesterins und über das 3 α ,5-Dioxy-cholestan

von Pl. A. Plattner, A. Fürst, F. Koller und W. Lang.

(30. VI. 48.)

Nach einer früheren Mitteilung entsteht bei der Umsetzung von 3 β -Oxy-5-acetoxy-cholestan (IVd) mit Tosylchlorid in Pyridin in ziemlich einheitlicher Reaktion Epi-cholesteryl-acetat (VIIb)²⁾. Da wir eine grössere Menge Epi-cholesterin als Ausgangsmaterial benötigten, bemühten wir uns, den erwähnten Weg zu einem lohnenden Herstellungsverfahren auszustalten. Dies schien um so notwendiger, als die bisher bekannten Herstellungsarten von Epi-cholesterin³⁾ bei komplizierter Aufarbeitung nur schwankende Ausbeuten lieferten.

Das Acetat des Cholesterin- α -oxyds (I) lässt sich bekanntlich⁴⁾ durch katalytische Hydrierung und Verseifung glatt und mit ausgezeichneter Ausbeute in das 3 β ,5-Dioxy-cholestan (IVa) überführen. Wir versuchten nun, dieses Diol IVa selbst an Stelle des etwas schwer zugänglichen 5-Mono-acetates IVd²⁾, als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Epi-cholesteryl-acetat zu verwenden.

¹⁾ 153. Mitt. Helv. **31**, 1296 (1948).

²⁾ Pl. A. Plattner und W. Lang, Helv. **27**, 1872 (1944).

³⁾ L. Ruzicka und M. W. Goldberg, Helv. **19**, 1407 (1936); R. E. Marker, T. S. Oakwood und H. M. Crooks, Am. Soc. **58**, 481 (1936); R. E. Marker, O. Kamm, T. S. Oakwood und J. F. Lauclus, Am. Soc. **58**, 1948 (1936); R. E. Marker, O. Kamm, G. H. Fleming, A. H. Popkin und E. L. Wittle, Am. Soc. **59**, 619 (1937); J. Barnett, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und K. J. Verrill, Soc. **1940**, 1390.

⁴⁾ Pl. A. Plattner, Th. Petrzilka und W. Lang, Helv. **27**, 513 (1944).