

## SUMMARY.

The phosphatase activity of two technically prepared rennins and of crystallized rennin from *Berridge* was investigated. Casein, phosphopeptone from casein, and glycerophosphate were subjected to the action of these rennin preparations.

The pure crystallized rennin alone did not demonstrate any phosphatase activity on any of the three substrata at neutral or weakly acid pH. However, it was found that it could be activated by a heat resistant low molecular substance (not Mg-ion). After such activation, the pure rennin split off phosphoric acid from phosphopeptone but not from casein or glycerophosphate, the optimum conditions lying in the pH range of 5 to 6. This activity is not inhibited by fluoride. The activator occurs in the ultrafiltrate of milk and of a rennin from *Hansen*. This *Hansen* rennin was found to possess phosphatase activity for all three substrata. There are reasons to assume that it contains two individual phosphatases, namely acid phosphomonoesterase II and phosphoprotein phosphatase. A rennin from *Marshall* showed activity on phosphopeptone only after activation. It too contains a phosphatase which is active on glycerophosphate. Against casein, however, it is inactive. Finally it was shown that neither the crystallized nor the technical rennins can split off  $\text{NH}_3$  from casein. The breakdown of casein due to the action of crystallized rennin which was previously carried out and titrimetrically followed is discussed in the light of this newly gained information.

Bern, Theodor-Kocher-Institut und  
Institut für organische Chemie der Universität.

---

## 249. Berechnung der Elektronenverteilung auf Grund von kanonischen Reihen

von O. Klement.

(25. VIII. 52.)

Bei der Berechnung der Elektronenverteilung des Fulvens<sup>1)</sup> haben wir kürzlich auch sogenannte kanonische Reihen verwendet. Da dieser Begriff in dem von uns verwendeten *Heitler-Rumer*-Verfahren<sup>2)</sup> bisher sonst nicht zur Anwendung kam, möchten wir in dieser Mitteilung zeigen, dass sie auch für die Berechnung der Elektronenverteilung von Nutzen sein können.

<sup>1)</sup> O. Klement, Helv. 35, 1676 (1952).

<sup>2)</sup> O. Klement, Helv. 34, 1368 (1951) (im folgenden mit (I) bezeichnet).

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich ausschliesslich auf Moleküle, die durch ein System von einvalentigen Atomen approximiert werden können. Die Ermittlung der Elektronenverteilung erfolgt dann in drei Schritten: Auswahl einer unabhängigen Basis aus der Gesamtheit aller Valenzverteilungen. Berechnung der Störungsenergie  $\varepsilon$ . Berechnung der Eigenfunktion nullter Näherung  $\psi$  bzw.  $\psi^2$ .

Eine unabhängige Basis  $\psi_1, \dots, \psi_f$  erhält man etwa dadurch, dass man die Atome auf einem Kreis anordnet und alle Valenzstrichverteilungen konstruiert, bei denen sich keine Valenzstriche kreuzen. Die Reihenfolge der Atome auf dem Kreis kann eine beliebige sein. Die Störungsenergie  $\varepsilon$  ergibt sich dann aus einer Säkulargleichung  $f$ -ten Grades, deren Elemente durch (1) gegeben sind.

$$M_{lk} = \left[ (\varphi_l \varphi_k) C - \sum_{a,b} (AB) (\varphi_l t_{ab} \varphi_k) \right] - \varepsilon \left[ (\varphi_l \varphi_k) - \sum_{a,b} \Delta_{ab} (\varphi_l t_{ab} \varphi_k) \right]. \quad (1)$$

Aus demselben Gleichungssystem werden ferner die Koeffizienten  $c_i$  der Eigenfunktion nullter Näherung  $\psi = c_1 \psi_1 + \dots + c_f \psi_f$  bestimmt, während die Bestandteile von  $\psi^2$ , aus der sich die Elektronenverteilung ergibt, durch (2) gegeben sind.

$$\psi_1 \psi_k = K(\varphi_l \varphi_k) - \sum_{a,b} \delta_{ab} (\varphi_l t_{ab} \varphi_k). \quad (2)$$

Falls wir zwischen allen Nachbaratomen die gleiche Entfernung annehmen, ist die explizite Berechnung der Coulomb- und Austauschintegrale  $C$  bzw.  $(AB)$  und der Integrale  $\Delta_{ab}$ , die in (1) vorkommen, nicht unbedingt notwendig. Die Integrationen der  $K = u_a^2(1)u_b^2(2)u_c^2(3)\dots$  und der  $\delta_{ab} = u_a(1)u_b(1)u_a(2)u_b(2)u_c^2(3)\dots$ , so wie sie in (I) angegeben sind, können sogar bei grösseren Molekülen ohne Schwierigkeit durchgeführt werden. Somit läuft die Bestimmung der Elektronenverteilung in der Hauptsache auf die Berechnung der Koeffizienten  $(\varphi_l \varphi_k)$ ,  $(\varphi_l t_{ab} \varphi_k)$ , ... hinaus, die in den beiden Fällen (1) und (2) genau die gleichen sind. Die  $t_{ab}$  sind hier wie üblich Austauschoperatoren, die  $\varphi$  Spinfunktionen der Form  $\varphi = [AB][CD]\dots$  und die  $u_a(1), u_b(2), \dots$  spinlose Eigenfunktionen der einvalentigen Atome A, B, C, ... .

Die Berechnung der  $(\varphi_l t_{ab} \varphi_k)$  erfolgt nach *Heitler-Rumer*<sup>1)</sup>, indem man zunächst die Wirkung der Austauschoperatoren auf die Spinfunktionen  $\varphi_k$  bestimmt und die daraus resultierenden Skalarprodukte  $(\varphi_l \varphi_k)$  auf Grund der Invariantenbeziehung  $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0$ , die zwischen je drei Invarianten besteht, ermittelt. Die Coulomb-Koeffizienten sind ebenfalls Skalarprodukte der Spinfunktionen. Diese Berechnungsweise ist allgemein gültig, sie kann also auf Grund jeder unabhängigen Basis durchgeführt werden. Es ist allerdings zu be-

<sup>1)</sup> W. Heitler, Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung, Hdb. der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. (1934). Vgl. auch (I).

merken, dass sowohl bei der  $t_{ab}$  Operation als auch bei der Berechnung der Skalarprodukte auch Valenzverteilungen auftreten, die nicht zur ursprünglich gewählten unabhängigen Basis  $\varphi_1, \dots, \varphi_k$  gehören, wodurch die Berechnung der Koeffizienten bei grösseren Molekülen ziemlich weitläufig wird.

Die Skalarprodukte  $(\varphi_i \varphi_k)$  können aber auch auf etwas einfacherem Weg, nämlich durch direktes Abzählen der verschiedenen Spinverteilungen<sup>1)</sup>, ermittelt werden. Beachten wir zu diesem Zweck, dass eine durch  $[AB]$  repräsentierte Bindung zwischen den einvalentigen Atomen A und B dann auftritt, wenn ihre Elektronen verschiedene Spinwerte haben. Es sind hier also zwei Spinverteilungen möglich, nämlich  $A_1-B_2$  und  $A_2-B_1$ , wobei die Indices 1 und 2 die Spinwerte  $+1/2$  und  $-1/2$  bedeuten. Somit repräsentiert auch jeder  $\varphi_i$  und ebenso jedes Produkt  $(\varphi_i \varphi_k) = [AB][CD] \dots [AD][CB] \dots$  eine Reihe von Spinverteilungen. Die Produkte werden allerdings wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen ( $A_1 A_2 = B_1 B_2 = \dots = 0$ ) nur für solche Verteilungen von Null verschieden sein, bei denen das Elektron jedes Atoms A, B, C, ... in beiden Invarianten  $\varphi_i$  und  $\varphi_k$  den gleichen Spinwert hat. Somit läuft die Ermittlung der Anzahl von K-Funktionen in (2) oder der C-Integrale in (1) auf eine Abzählung der von Null verschiedenen Spinverteilungen hinaus.

Dies lässt sich nun leicht durchführen, wenn wir beachten, dass man aus den Spinprodukten eine Reihe von Zyklen bilden kann, von denen jeder zwei Spinanordnungen<sup>2)</sup> darstellt. So z. B. erhält man für

$$(\varphi_i \varphi_k) = [AB][CD][EF] \dots [AD][CB][EF] \dots$$

zwei Zyklen, nämlich A—B—C—D—A und E—F—E. Um den ersten Zyklus zu bilden, gehen wir im ersten Teil des Produktes von A nach B, im zweiten Teil von B nach C, dann wieder im ersten Teil von C nach D und schliesslich im zweiten Teil von D nach A, womit der Zyklus geschlossen ist. Im folgenden Beispiel

$$(\varphi_i \varphi_k) = [AB][CD][EF] \dots [AF][CB][ED] \dots$$

kommt nur der Zyklus A—B—C—D—E—F—A vor.

Man erhält auf diese Weise für die Skalarprodukte den Wert  $(-1)^q \frac{1}{2}^{y-x}$ . Hier bedeutet x die Anzahl Zyklen, y die Zahl der eckigen Klammerausdrücke in  $\varphi$  ( $\frac{1}{2}^y$  ist der Normierungsfaktor) und q die Zahl der Umkehrungen in den Invariantenausdrücke  $\varphi = [AB][CB] \dots$  in bezug auf eine anfangs festgelegte Anordnung der Atome. Es gilt nämlich  $[AB] = -[BA]$ .

<sup>1)</sup> L. Pauling, J. Chem. Phys. 1, 280 (1933); H. Eyring & G. E. Kimball, J. Chem. Phys. 1, 239, 626 (1933).

<sup>2)</sup> Hierzu überzeugt man sich, indem man die Werte  $[AB] = 1/\sqrt{2} (A_1 B_2 - A_2 B_1) \dots$  einsetzt und unter Beachtung der Orthogonalitätsrelation ( $A_1 A_2 = 0$ ) und der Normierungsrelation ( $A_1 A_2 = 1$ ) ausmultipliziert.

Auch die Koeffizienten ( $\varphi_1 t_{ab} \varphi_k$ ), ... können auf diesem Weg ermittelt werden, falls wir zunächst  $t_{ab} \varphi_k$  berechnen und die hieraus entstehenden Spinfunktionen auf die anfangs gewählte unabhängige Basis zurückführen. Auf diese Weise erhält man eine Reihe von Skalarprodukten, deren Werte nach obiger Vorschrift ermittelt werden können.

Noch einfacher gestaltet sich die Berechnung der Koeffizienten ( $\varphi_1 \varphi_k$ ) und ( $\varphi_1 t_{ab} \varphi_k$ ), ..., falls wir nach *Pauling*<sup>1)</sup> nur sogenannte kanonische Reihen von Valenzverteilungen oder kanonische unabhängige Basen zulassen. Diese sind dadurch charakterisiert, dass zwischen den Atomen A, B, ..., die auf einem Kreis gedacht sind, ausschliesslich nicht gekreuzte Valenzstriche vorkommen, und die Spinwerte zum vornherein in der abwechselnden Reihenfolge  $+\ -\ +\ -\ \dots$  festgelegt sind.

Für solche Basen erübrigt sich die explizite Berechnung der Austauschoperationen. Aus den Zyklen, die man aus  $\varphi_1$  und  $\varphi_k$  bilden kann, können die ( $\varphi_1 t_{ab} \varphi_k$ ) direkt abgelesen werden auf Grund folgender Bemerkung: Betrifft die Austauschoperation  $t_{ab}$  zwei Atome aus verschiedenen Zyklen, so wird die Zahl der Zyklen mit eins erniedrigt; sind die zwei Atome im gleichen Zyklus mit verschiedenen Spins, so bleibt sie unverändert; sind die Atome schliesslich im gleichen Zyklus mit gleichen Spins, so wird die Zahl der Zyklen mit eins erhöht. Die Koeffizienten ( $\varphi_1 t_{ab} \varphi_k$ ) werden dann durch  $z/2^{y-x}$  gegeben, wobei  $z$  in den drei Fällen bzw. die Werte  $-1/2$ ,  $+1$ ,  $-2$  hat.  $x$  und  $y$  haben die gleiche Bedeutung wie oben. Die Skalarprodukte werden wie vorher durch  $1/2^{y-x}$  gegeben, mit dem Unterschied, dass das Vorzeichen hier stets positiv ausfällt, weil die Reihenfolge der Spinwerte in allen  $\varphi$  die gleiche ist. Natürlich kann diese Abzählung der Spinverteilungen sowohl bei der Berechnung der Elektronenverteilung, als auch bei der Berechnung der Energie verwendet werden.

Es sei gleich bemerkt, dass dieses Rezept in unserem Verfahren nur dann gültig ist, wenn man Systeme aus einvalentigen Atomen betrachtet, was wir aber anfangs vorausgesetzt haben. Ferner möchten wir auch darauf hinweisen, dass hier die Einschränkung der Rechnungen auf kanonische Reihen nur aus praktischen Gründen erfolgt, und nicht etwa um einheitliche Resultate zu erhalten, wie das z. B. bei den Mesomerie-Molekulardiagrammen der Fall ist.

Wir wollen nun dieses Verfahren am Beispiel des Benzols, das gewöhnlich durch ein System von sechs einvalentigen Atomen approximiert wird, kurz erläutern.

Ordnen wir also die sechs einvalentigen Atome auf einem Kreis an und bilden alle Valenzstrichkonfigurationen, bei denen sich keine

<sup>1)</sup> *L. Pauling, J. Chem. Phys.* **1**, 280 (1933).

Valenzstriche kreuzen, so erhalten wir fünf nicht gekreuzte Valenzverteilungen<sup>1)</sup>, die durch die Spininvarianten (3) repräsentiert sind.

$$\begin{array}{c}
 \text{A} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{F} \quad \text{B} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{E} \quad \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{D} \quad \text{ }
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \varphi_1 = [\text{AB}][\text{CD}][\text{EF}] \\
 \varphi_2 = [\text{AF}][\text{CB}][\text{ED}] \\
 \varphi_3 = [\text{AD}][\text{CB}][\text{EF}] \\
 \varphi_4 = [\text{AF}][\text{EB}][\text{CD}] \\
 \varphi_5 = [\text{AB}][\text{CF}][\text{ED}]^2
 \end{array} \quad (3)$$

Hieraus können wir nun sowohl die  $M_{ik}$  als auch die  $\psi_i \psi_k$  direkt ablesen. Wir wollen nur die  $\psi_i \psi_k$  näher betrachten.

Die Spinanordnung in (3) ist in der abwechselnden Reihenfolge  $+-+ - \dots$  festgelegt. Somit wird das Elektron eines Atoms in allen Spinfunktionen  $\varphi_i$  den gleichen Spinwert aufweisen, und in jeder Klammer  $[\text{AB}]$  wird das erste Atom einen positiven, das zweite einen negativen Spin repräsentieren. Auf diese Weise kann man für beliebige Atompaare ohne weiteres feststellen, ob sie gleiche oder verschiedene Spinwerte haben. Es ist aber zu bemerken, dass wir in allen hier behandelten Beispielen (Benzol, Anthracen, Phenanthren) nur Nachbaratome betrachten, somit kommen für die Koeffizienten der Austauschfunktionen  $\delta_{ab}, \delta_{bc}, \dots$  (und der Austauschintegrale  $(\text{AB}), (\text{BC}), \dots$ ) nur zwei Werte vor:  $z = -\frac{1}{2}$ , wenn die Atome in verschiedenen Zyklen liegen;  $z = +1$ , wenn sie im gleichen Zyklus liegen.

Wir erhalten beispielsweise auf Grund der Spininvarianten (3)

$$\psi_1 \psi_1 = K + \delta_{ab} - \frac{1}{2} \delta_{bc} + \delta_{cd} - \frac{1}{2} \delta_{de} + \delta_{ef} - \frac{1}{2} \delta_{fa},$$

$$\psi_1 \psi_3 = \frac{1}{2} K + \frac{1}{2} \delta_{ab} + \frac{1}{2} \delta_{bc} + \frac{1}{2} \delta_{cd} - \frac{1}{4} \delta_{de} + \frac{1}{2} \delta_{ef} - \frac{1}{4} \delta_{fa}.$$

Dem Produkt der Eigenfunktionen  $\psi_1 \psi_1$  entsprechen die Invarianten  $\varphi_1$  und  $\varphi_1$ . Wir haben hier drei Zyklen ( $x = 3$ ) und drei Klammerausdrücke ( $y = 3$ ), somit wird der Koeffizient von  $K$  gleich 1 sein. Die Atome A und B der Austauschfunktion  $\delta_{ab}$  sind im gleichen Zyklus,  $z = 1$  und der Koeffizient ist auch 1, weil die Verhältnisse in bezug auf  $x$  und  $y$  ja unverändert sind. Die Atome B und C der Austauschfunktion  $\delta_{bc}$  befinden sich in verschiedenen Zyklen,  $z = -\frac{1}{2}$  etc. Dem Produkt  $\psi_1 \psi_3$  entsprechen die Invarianten  $\varphi_1$  und  $\varphi_3$ , aus denen wir zwei Zyklen bilden können. Somit ist der Koeffizient von  $K$  gleich  $\frac{1}{2}$ . Die Atome der Austauschfunktion  $\delta_{ab}$  befinden sich im gleichen Zyklus,  $z = 1$  und der Koeffizient ist  $\frac{1}{2}$  etc.

<sup>1)</sup> Es ist zu bemerken, dass diese Vorschrift nicht notwendigerweise zu einer unabhängigen Basis mit nichtgekreuzten Valenzverteilungen führt. Dies wird sogar nur ausnahmsweise der Fall sein. In den meisten Fällen enthält die unabhängige Basis auch gekreuzte Valenzdispositionen, nämlich wenn man auf dem Kreis eine andere Atomanordnung als diejenige des Benzolringes annimmt. Diese sind aber nicht kanonisch.

<sup>2)</sup> Die Spininvarianten der kanonischen Reihe des Fulvens, so wie sie in Helv. 35, 1676 (1952) angegeben sind, unterscheiden sich teilweise von den hier definierten in Vorzeichen. Dort spielte das weiter keine Rolle, weil wir die Rechnungen nach dem allgemeingültigen Verfahren durchführten.

Im übrigen verläuft die Berechnung der Elektronenverteilung genau nach demselben Schema, wie wir es für Naphtalin<sup>1)</sup> angegeben haben. Wir erhielten für die Atom- und Bindungsindices des Benzols die Werte (4).

$$\begin{aligned}\varrho(A) &= \frac{1+1 \cdot 737 \Delta}{1+2 \cdot 606 \Delta}, & \varrho(AB) &= \frac{0 \cdot 869 \Delta}{1+2 \cdot 606 \Delta}, \\ \varrho(B) &= \frac{1+1 \cdot 737 \Delta}{1+2 \cdot 606 \Delta}, & \varrho(BC) &= \frac{0 \cdot 869 \Delta}{1+2 \cdot 606 \Delta}, \\ &\dots & &\dots\end{aligned}\tag{4}$$

Hier bedeuten  $\varrho(A)$ ,  $\varrho(B)$ , ... wie üblich die Atomindices d. h. die Elektronenzahl der Atome A, B, ..., während  $\varrho(AB)$ ,  $\varrho(BC)$ , ... die Bindungsindices d. h. die Austauschladung zwischen A und B, B und C, ... repräsentieren. Der Wert von  $\Delta$  liegt zwischen 0 und 1.

Nun könnte man natürlich auch hier, wie wir das beim Naphtalin und Fulven gemacht haben, für  $\Delta$  einen willkürlichen Wert einsetzen, damit das Bild der Elektronenverteilung etwas ausdrucks voller wird. Das ist aber nicht unbedingt notwendig, weil die Relativwerte der Elektronenverteilung, um die es sich hier handelt, bereits in (4) zum Ausdruck kommen. Diese Werte haben übrigens den grossen Vorteil, dass sie einzig von der Valenzstruktur der Molekel abhängen und überhaupt keine willkürlich eingeführten Werte enthalten, wie das häufig in anderen Methoden der Fall ist.

Obwohl die Koeffizientenbestimmung durch die explizite Berechnung der Austauschoperatoren und der daraus resultierenden Skalarprodukte eine im Prinzip stets durchführbare Operation ist, wird die praktische Berechnung von grösseren Systemen erst durch die obige Vereinfachung ermöglicht. Auf Grund von kanonischen Reihen konnten wir die Elektronenverteilung von zwei grösseren Molekeln, nämlich des Anthracens und des Phenanthrens ermitteln.

Die Berechnung dieser Molekeln erschien uns deshalb von Interesse, weil man im Rahmen der Molekelbahnmethode<sup>2)</sup> für diese eine gleichmässige Elektronenverteilung erhielt, wo jedes Atom durch die gleiche Elektronenzahl charakterisiert ist. Nun haben wir aber beim Naphtalin gezeigt, dass die Elektronenverteilung nach der Valenzmethode — im Gegensatz zur Molekelbahnmethode — nicht gleichmässig ausfällt, sondern in meso-Stellung den grössten und in  $\beta$ -Stellung den kleinsten Wert aufweist. In  $\alpha$ -Stellung nimmt sie einen Zwischenwert an. Eine ähnliche vom Zentrum der Molekel gegen die  $\beta$ -Stellung fortschreitende Abnahme der Elektronenzahl wurde auch experimentell sowohl für Naphtalin als auch für Anthracen beobachtet<sup>3)</sup>. Es ist ferner zu bemerken, dass man für Nap-

<sup>1)</sup> O. Klement, *Helv.* **34**, 2230 (1951).

<sup>2)</sup> C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins, *Revue Scientifique* **85**, 929 (1947).

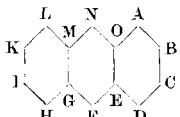
<sup>3)</sup> J. M. Robertson, *J. Chim. phys.* **47**, 47 (1950).

talin neuestens auch nach der Molekelbahnmethode eine Elektronenverteilung erhielt<sup>1)</sup>, die mit unseren Werten im besten Einklang ist. Es stellte sich somit die Frage, ob die Valenzmethode für Anthracen und Phenanthren eine veränderliche Elektronenverteilung liefert oder nicht. Wie wir sehen, ist diese Frage zu bejahen.

Die Berechnung der Elektronenverteilung des Anthracens und Phenanthrens wurde mit Hilfe eines Systems von 14 einvalentigen Atomen durchgeführt. Die Auswahl der kanonischen Reihe, die aus 429 Valenzdispositionen besteht, erfolgt in beiden Fällen ohne besondere Schwierigkeit. Natürlich kann die Auflösung einer Säkulargleichung von diesem Grad nicht in Frage kommen. Es ist aber möglich, die Berechnung der Elektronenverteilung mit nur einem Teil dieser Valenzverteilungen durchzuführen. Beim Naphtalin haben wir nämlich gezeigt, dass das Resultat auf Grund der vollständigen Basis sich nur wenig unterscheidet von demjenigen, das man erhält, wenn nur Valenzverteilungen mit keiner bzw. mit einer langen Bindung verwendet werden<sup>2)</sup>. Somit werden wir auch hier dazugeführt, nur solche mit 0 bzw. 1 langen Bindung zu verwenden. Die kanonische Reihe des Anthracens enthält 4 bzw. 48, diejenige des Phenanthrens 5 bzw. 47 derartige Valenzverteilungen.

Es ist allerdings zu bemerken, dass die Zahl der auf diese Weise vernachlässigten Valenzdispositionen hier bedeutend grösser ist als beim Naphtalin. Die erhaltene Elektronenverteilung des Anthracens und Phenanthrens ist somit nur als eine erste Näherung zu betrachten. Deshalb haben wir in (5) und (6) von den numerischen Werten abgesehen und nur die Reihenfolge der Atom- und Bindungsindices angegeben.

Zur Bildung der Eigenfunktion nullter Näherung wurden die von *Jonsson*<sup>3)</sup> angegebenen Koeffizienten herangezogen. Der weitere Verlauf der Rechnungen erfolgt dann wie beim Benzol bzw. Naphtalin. Wir erhalten somit für die verschiedenen Atom- und Bindungsindices des Anthracens und Phenanthrens die Reihenfolgen (5) und (6).



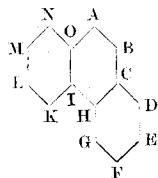
$$\begin{aligned} \varrho(N) &> \varrho(O) > \varrho(A) > \varrho(B) \\ \varrho(AB) &> \varrho(NO) > \varrho(BC) > \varrho(AO) > \varrho(EO) \end{aligned} \quad (5)$$

Alle Atomindices sind hier mehrmals grösser als die Bindungsindices.

<sup>1)</sup> *H. H. Jaffé*, J. Chem. Phys. **20**, 778 (1952).

<sup>2)</sup> Unter einer kurzen Bindung verstehen wir einen Valenzstrich zwischen Nachbaratomen. Einen Valenzstrich zwischen entfernteren Atomen nennen wir eine lange Bindung. Jede Valenzdisposition der kanonischen Reihe kann somit durch 0, 1, 2, 3, ... lange Bindungen charakterisiert werden. In der *HLSP* (d. h. *Heiller-London-Slater-Pauling*)-Variante der Valenzmethode werden diese als 0, 1, 2, ...-fach angeregte Formel bezeichnet.

<sup>3)</sup> *C. V. Jonsson*, Arkiv Kem. Min. Geol. **15A**, N° 14 (1942).



$$\begin{aligned}
 \varrho(H) &> \varrho(C) > \varrho(B) > \varrho(D) > \varrho(G) > \varrho(F) > \varrho(E) \\
 \varrho(AB) &> \varrho(DE) > \varrho(FG) > \varrho(EF) > \varrho(GH) > \varrho(CD) \quad (6) \\
 &> \varrho(HC) > \varrho(BC) > \varrho(HI).
 \end{aligned}$$

Ich danke der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“, die mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die Verwendung von kanonischen Reihen auch für die Berechnung der Elektronenverteilung im Rahmen der *Heitler-Rumer* Verfahren von Nutzen sein kann, indem gewisse Koeffizienten einfacher bestimmt werden können.

Die Elektronenverteilung des Benzols, Anthracens und Phenanthrens wurde auf diese Weise ermittelt.

Universitäten Fribourg und Zürich.

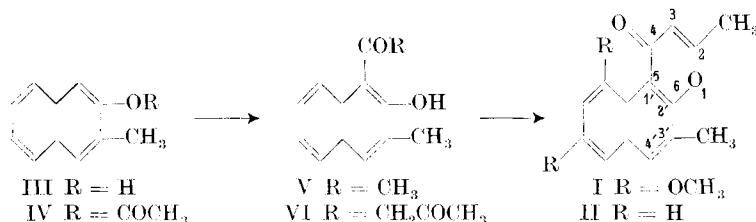
## 250. Über einige synthetische Naphtopyrone

von H. Schmid und H. Seiler.

(25. VIII. 52.)

Im Zusammenhang mit der Bearbeitung des Eleutherinols (I), des ersten im Pflanzenreich angetroffenen Naphtopyrons<sup>1)</sup>, haben wir einige andere Naphtopyrone synthetisch hergestellt, die pharmakologisch untersucht werden sollen.

Mit Eleutherinol (I) am nächsten verwandt ist das 2,3'-Dimethyl-[naphto-1',2':5,6-pyron-(4)] (II) vom Smp. 191°; es besitzt ein dem Eleutherinol<sup>1)</sup> ähnliches Dreibandenspektrum (Fig. 1), in dem, bedingt durch das Fehlen der beiden Methoxylgruppen, die Extremwerte im Vergleich zu denen des Naturstoffes stark nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Zur Synthese von II wurde 2-Oxy-3-methylnaphthalin (III)<sup>1)</sup> in das Acetat IV umgewandelt,



<sup>1)</sup> A. Ebnöther, Th. M. Meijer & H. Schmid, Helv. **35**, 910 (1952).