

238. Zur Deutung der UV.-Absorptionsspektren von β,γ -ungesättigten Ketonen

von H. Labhart und G. Wagnière

(27. VIII. 59)

1. Beschreibung der Spektren und Problemstellung. — In den letzten Jahren wurde wiederholt darauf hingewiesen^{1) 2) 3)}, dass die UV.-Absorptionsspektren von β,γ -konjugierten^{3a)} Ketonen gewisse Eigenschaften zeigen, die auf Grund der Spektren isolierter oder α,β -konjugierter Ketone nicht ohne nähere Untersuchung verstanden werden können. Die Situation wurde besonders interessant, nachdem GROB & GAGNEUX³⁾ Absorptionsspektren von β,γ -konjugierten Ketonen gut definierter Geometrie aus der Bicycloheptan- und Bicyclooctanreihe bis 190 $m\mu$ verfolgt hatten. Eine Reihe solcher Spektren ist in Fig. 1 zusammengestellt⁴⁾.

Zum Vergleich sind je ein Spektrum eines unkonjugierten (d. h. gesättigten) sowie eines α,β -konjugierten Ketons eingetragen (Kurven A und F).

Dabei fällt vor allem auf, dass in den β,γ -konjugierten Ketonen, bei denen die Kopplung zwischen der C=C- und der C=O-Gruppe wesentlich schwächer ist als im Falle von α,β -Konjugationen, bereits zwischen 200 und 210 $m\mu$ eine relativ starke Bande erscheinen kann, während α,β -konjugierte Ketone nur verhältnismässig wenig langwelliger absorbieren.

Ferner ist die Tatsache bemerkenswert, dass bei β,γ -konjugierten Ketonen, wie schon COOKSON & WARIYAR¹⁾ feststellten, die langwelligste Bande gegenüber unkonjugierten und α,β -konjugierten Ketonen in den meisten Fällen ganz wesentlich verstärkt ist.

Die kurzwelligen Übergänge der unkonjugierten und α,β -konjugierten Ketone werden allgemein als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gedeutet. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von isolierten Ketonen liegt allerdings sehr kurzwellig, bei ca. 150 $m\mu$. Ihre relativ schwache, bei 190 $m\mu$ sichtbare Bande hat wahrscheinlich $n \rightarrow \sigma^*$ -Charakter^{6) 7)}. Dagegen dürfen

¹⁾ R. C. COOKSON & N. S. WARIYAR, J. chem. Soc. **1956**, 2302.

²⁾ K. HEUSLER & A. WETTSTEIN, Helv. **36**, 398 (1953); Chem. Ber. **87**, 1301 (1954); R. C. COOKSON & N. LEVIN, Chemistry & Industry **1956**, 984.

³⁾ C. GROB & A. GAGNEUX, erscheint demnächst.

^{3a)} In Abweichung von der gebräuchlichen Bedeutung des Wortes «konjugiert» verwenden die Verfasser diesen Ausdruck auch im Fall von zwei Doppelbindungen, die durch zwei einfache Bindungen voneinander getrennt sind. Die Red.

⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. GROB und Herrn Dr. A. GAGNEUX bestens für die Überlassung der Spektren der Substanzen C, D und E und für ihre Erlaubnis zu deren Abbildung in dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch Herrn Prof. REICHSTEIN und Herrn STICH, organisch-chemisches Institut der Universität Basel, die uns das Spektrum der Substanz B zur Verfügung stellten, sowie Herrn Dr. ROMETSCH, CIBA AG, für die Aufnahme des Spektrums der Substanz F. Herr Dr. HEUSLER, CIBA AG, unterstützte uns durch zahlreiche wertvolle Hinweise.

⁵⁾ K. STICH, G. ROTZLER & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 1480 (1959).

⁶⁾ Vgl. z. B. MATSEN in WEISSBERGER, Chemical Applications of Spectroscopy, New York 1956, p. 661.

⁷⁾ H. L. McMURRY, J. chem. Physics **9**, 231 (1941).

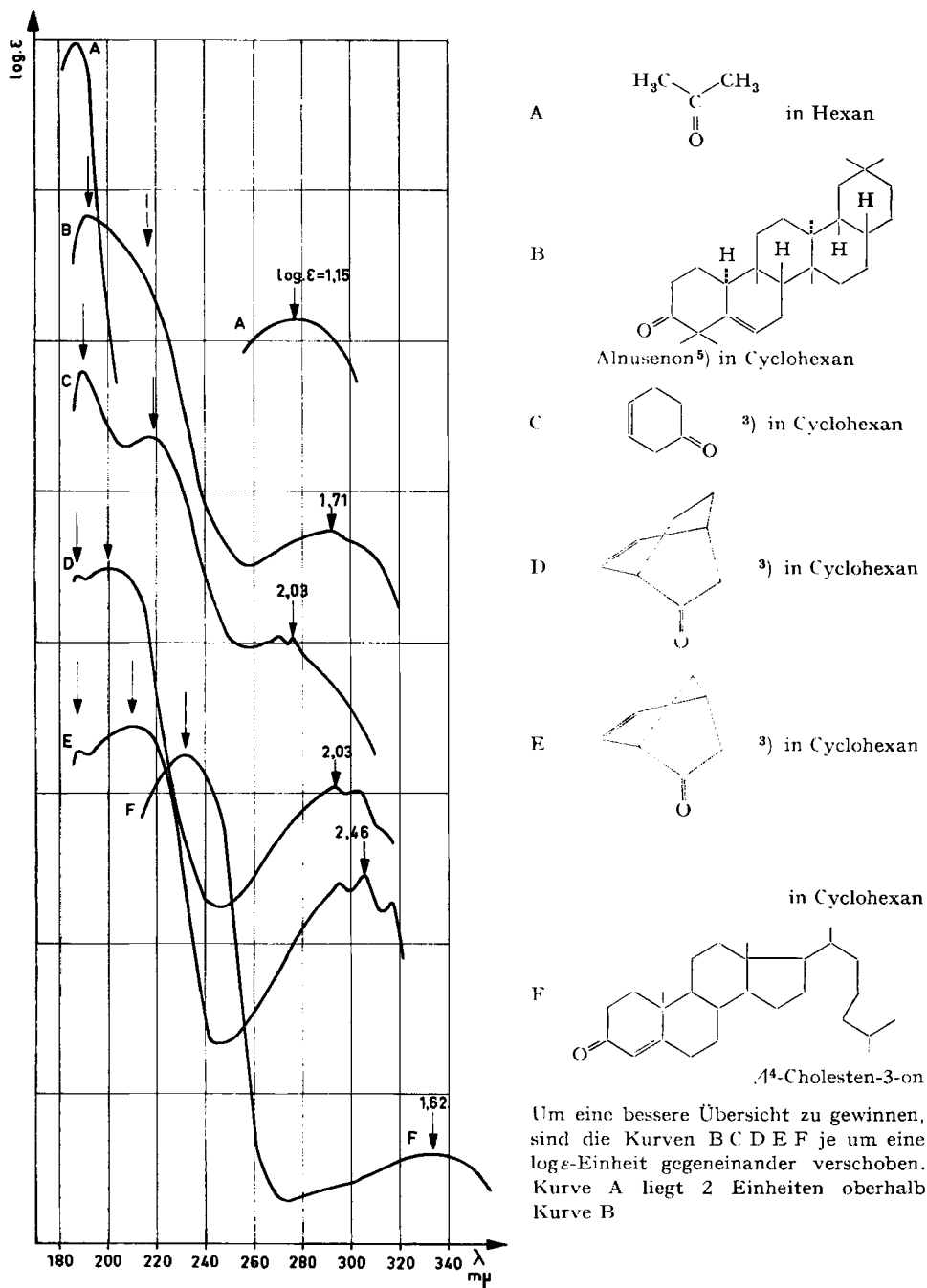


Fig. 1. UV-Absorptionsspektren

Um eine bessere Übersicht zu gewinnen, sind die Kurven B C D E F je um eine $\log \epsilon$ -Einheit gegeneinander verschoben. Kurve A liegt 2 Einheiten oberhalb Kurve B

die verhältnismässig starken Banden der β, γ -konjugierten Ketone zwischen 180–220 μ als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gedeutet werden. Wir untersuchen daher in Abschnitt 2, wie sich das Spektrum verwandelt, wenn die Kopplung zwischen C=C und C=O von null bis zu einem, einer α, β -Konjugation entsprechenden Wert steigt. In diesem Intervall sollte das Spektrum der β, γ -konjugierten Ketone erscheinen.

Die langwelligsten Absorptionsbanden sind $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge⁶⁾. Wir versuchen in Abschnitt 3 zu erklären, warum diese, in unkonjugierten und α, β -konjugierten Ketonen stark verbotenen Übergänge bei β, γ -Konjugation viel stärker werden können.

2. Lage und Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. – Um die Spektren, die durch Kopplung einer C=C-Gruppe mit einer C=O-Gruppe entstehen, diskutieren zu können, müssen die Energieniveaux der isolierten Chromophore bekannt sein.

Dem Grundzustand π_c einer isolierten C=C-Doppelbindung geben wir eine Energie E_c von $-9,9$ eV. Dieser Wert dürfte dem Ionisationspotential eines π -Elektrons der von uns betrachteten bi- oder trisubstituierten C=C-Bindungen, bei denen in unserem Fall Hyperkonjugation ausgeschlossen ist, entsprechen⁸⁾. Mit Hilfe der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionswellenlänge von 190 μ schliessen wir auf die Energie $-3,4$ eV für den angeregten Zustand π_c^* .

Die Energien der entsprechenden Zustände der isolierten C=O-Gruppe sind nicht gleicherweise festzulegen, weil die Ionisationsenergie für die π -Elektronen nicht bekannt ist. Aus der Ionisationsenergie 10,0 eV der n-Elektronen⁹⁾ (einsames p-Elektronenpaar des Sauerstoffes) lässt sich die gewünschte absolute Festlegung der Energien der π -Zustände nicht treffen, da der bekannte $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht zur gleichen Elektronenkonfiguration führt wie der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Wir legten deshalb die absoluten Energien E_0^* des Grundzustandes π_0 der isolierten C=O-Gruppe und E_0^* des durch den Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ erreichten Zustandes π_0^* willkürlich so fest, dass bei α, β -Konjugation das beobachtete Spektrum resultiert. Die entsprechenden Energien betragen $E_0 = -12,0$ und $E_0^* = -3,9$ eV, wobei berücksichtigt ist, dass der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der isolierten C=O-Gruppe bei ca. 150–155 μ liegt⁷⁾. Unsere Rechnung entspricht somit einer Interpolation zwischen α, β -konjugierten und unkonjugierten C=C- und C=O-Gruppen.

Wir beschreiben die Zustände π_0, π_0^*, π_c und π_c^* beziehungsweise durch die Ein-elektroneneigenfunktionen, wo p_A, p_B, p_C, p_D die an der π -Bindung beteiligten atomaren p-Eigenfunktionen der Atome A B C D (s. Formeln oberhalb Fig. 2) sind.

Bei diesem Ansatz für die Funktionen π_c, π_c^*, π_0 und π_0^* sind die Überlappungsintegrale zwischen π_c und π_0, π_c und π_0^*, π_0 und π_c^* und schliesslich π_0^* und π_c^* betragsmässig alle gleich, wenn man nur die Überlappung von atomaren Eigenfunktionen von Nachbaratomen betrachtet. Wenn man die energetische Kopplung in üblicher Weise proportional dem Überlappungsintegral setzt¹⁰⁾, so wird damit die

⁸⁾ In der Tabelle von W. C. PRICE, R. BRALSFORD, P. V. HARRIS & R. G. RIDLEY, Conference on Molecular Spectroscopy, Institute of Petroleum Hydrocarbon Research, London 1958, Abstract, findet sich keine auf unseren Fall genau passende Molekel. Infolge des induktiven Effekts der Alkyl-Substituenten wird der für unsere Substanzen richtige Wert bestimmt kleiner als der Wert für Äthylen (10,51 eV) sein. Andererseits wird er wegen der Unmöglichkeit von Hyperkonjugation sicher grösser als der Wert von 2-Buten (9,13 eV). 9,9 eV scheint uns ein vernünftiger Mittelwert. Vgl. auch BAKER, Hyperconjugation, Oxford 1952, p. 30 ff.

⁹⁾ T. M. SUDGEN, A. D. WALSH & W. C. PRICE, Nature **148**, 372 (1941).

¹⁰⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4493 (1950).

Wechselwirkung zwischen den obengenannten 4 Paaren betragsmässig gleich. Wir bezeichnen sie mit $\pm \alpha$.

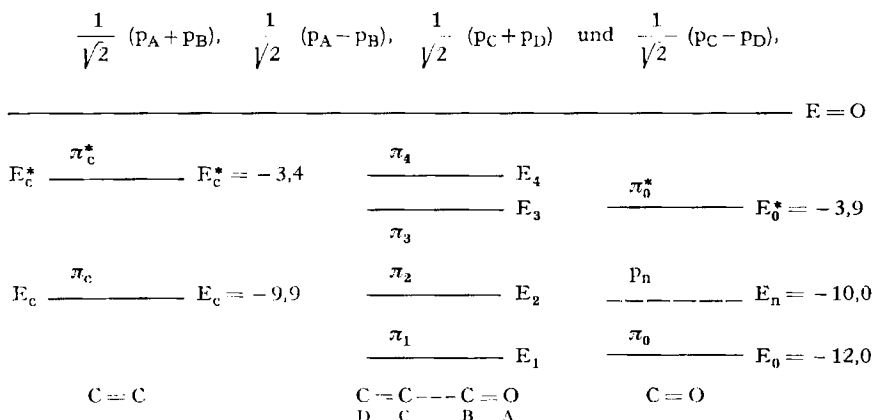


Fig. 2. *Energieniveaux der isolierten C=C-Gruppe (links), der isolierten C=O-Gruppe (rechts) und der schwach gekoppelten C=C...C=O-Gruppe (Mitte). (Energiewerte in eV)*

Durch Lösen der entsprechenden 4-reihigen Säkulardeterminante ergeben sich für jeden Wert von α 4 Energieeigenwerte E_1, E_2, E_3, E_4 sowie die entsprechenden durch die Koeffizienten c_{iA}, c_{iB}, c_{iC} und c_{iD} $i = 1, 2, 3, 4$ charakterisierten LCAO MO-Eigenfunktionen π_1, π_2, π_3 und π_4 . Der Berechnung der Übergangsmomente legen wir, um eine Übersicht zu gewinnen, ein von α unabhängiges geometrisches Modell (Fig. 3)

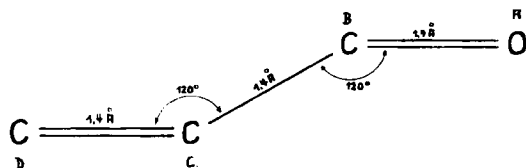


Fig. 3. *Die für die Auswertung der f-Werte von Fig. 4 angenommene Anordnung der C=C- und C=O-Gruppen*

zugrunde. Die Einheiten für die f-Werte sind so gewählt, dass dem $\pi-\pi^*$ -Übergang einer C=C-Bindung der Wert 3,84 entspricht. Sie sind in der üblichen Weise⁶⁾ als

$$A_{ij} = (E_j - E_i) \bar{M}_{ij}^2 \quad \text{mit} \quad \bar{M}_{ij} = \sum_x c_{ix} c_{jx} \bar{r}_x, \quad x = A, B, C, D,$$

berechnet (r_x = Koordinate von Atom x).

Die Übergangsendergien und Intensitäten des resultierenden $\pi-\pi^*$ -Spektrums sind in Fig. 4 in Funktion des Parameters α aufgetragen.

Man sieht daraus, dass der Übergang $2 \rightarrow 3$, der bei vollständig entkoppelten C=C- und C=O-Gruppen verboten ist, für kleine α -Werte seine Energie nur wenig ändert, jedoch mit steigendem α an Intensität rasch zunimmt. Er fällt mit ca. 5,9 eV (für $\alpha \approx 0,3$) auf eine Wellenlänge von $\lambda = 210 \mu$. Da für kleine Werte von α die Eigenfunktion mit der Energie E_2 im wesentlichen aus π_c besteht und die Eigen-

funktion mit Energie E_3 hauptsächlich π_0^* enthält, handelt es sich um einen «charge transfer»-Übergang¹¹⁾, der für grössere α -Werte, bei denen Grund- und angeregter Zustand vergleichbare Anteile von π_c und π_0 resp. π_c^* und π_0^* enthalten, zu einem gewöhnlichen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang entartet, wie man ihn z. B. bei Butadien antrifft. Ähnliches gilt für den bei sehr kurzen Wellenlängen liegenden Übergang $1 \rightarrow 4$.

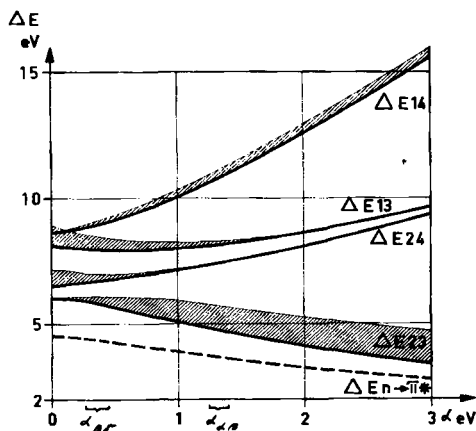


Fig. 4. Energien und Intensitäten der Übergänge in Funktion von α . Die f-Werte sind der Höhe der schattierten Flächen über den Energiekurven proportional

Die Übergänge $1 \rightarrow 3$ und $1 \rightarrow 4$ wachsen aus den Übergängen $\pi_c \rightarrow \pi_c^*$ resp. $\pi_0 \rightarrow \pi_0^*$ der ungekoppelten C=C- und C=O-Gruppen heraus. Mit stärker werdender Kopplung verlieren sie allmählich ihre Intensität vollständig an die $2 \rightarrow 3$ und $1 \rightarrow 4$ Übergänge. Der in den Spektren eben noch sichtbare $2 \rightarrow 4$ -Übergang verschiebt sich mit zunehmendem α langsam nach kürzeren Wellenlängen.

Die in Fig. 4 gestrichelt eingetragene Kurve gibt die Energie des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs wieder. Sie wurde erhalten, indem man $(E_0^* - E_3)$ von der im isolierten Keton bekannten Übergangsenergie (4,5 eV) subtrahierte.

Es gilt nun, α -Werte festzulegen, die für den Fall der α, β - und der β, γ -Konjugation massgebend sind. Wir machen dazu wieder von der Regel Gebrauch, dass die Kopplung der Überlappung nahezu proportional geht¹⁰⁾. Die Proportionalitätskonstante entnehmen wir dem Spektrum der isolierten C=C-Bindung. Bei einer Überlappung $S = 0,25$ der Atomeigenfunktionen beträgt der energetische Abstand zwischen dem π_c - und π_c^* -Zustand 6,5 eV. Dieser Energieunterschied entspricht ungefähr der doppelten Kopplungsenergie, weshalb wir näherungsweise

$$\alpha = S \cdot 3,25 / 0,25 = S \cdot 13,0 \text{ eV} \quad (1)$$

setzen, wobei S gleich dem Überlappungsintegral der Funktionen π_c und π_0 zu setzen ist.

Die Überlappung S in α, β -konjugierten Ketonen ist ungefähr gleich $0,2 \cdot (1/\sqrt{2})^2 = 0,1$, womit für diesen Fall $\alpha_{\alpha\beta} = 1,3 \text{ eV}$ wird. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass für diesen Wert eine sehr starke Bande bei $\Delta E = 4,9 \text{ eV}$, d. h. ca. 250 μ erwartet wird (Experi-

¹¹⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 811 (1952).

ment 230–250 $m\mu$). Dies zeigt, dass die Energiewerte für π_0 und π_0^* nur unbedeutend zu tief gewählt wurden. Die in der Figur 4 eingezeichnete Energiedifferenz $\Delta E_{n\pi}$ wird für $\alpha_{\alpha\beta}$ gleich 3,7 eV, was einer Absorption bei 335 $m\mu$. (Exp. 320–340 $m\mu$) entspricht. Das Spektrum der α,β -konjugierten Ketone wird somit durch unser Modell befriedigend wiedergegeben, was zeigt, dass unser Ansatz für die Energieniveaux annähernd richtig war.

Zur Ermittlung der Grössenordnung des Parameters $\alpha_{\beta\gamma}$ für den Fall der β,γ -Konjugation müssen wir eine spezielle, charakteristische Molekel heranziehen. Wir wählen die Substanz D. Bei Wahl eines Koordinatensystems, wie es in Fig. 5 eingezeichnet ist, ergeben sich für die Koordinaten der Atome A, B, C, D bei Berücksichtigung der normalen Valenzwinkel und Bindungsabstände ($C=C$ 1,4 Å; $C-C$ 1,54 Å; $C=O$ 1,22 Å; $\alpha = 109,5^\circ$; $\beta = 120^\circ$) die Koordinaten in Å

	A	B	C	D
x	0	0	-1,33	-0,15
y	0	1,22	2,88	3,56
z	0	0	-1,25	-1,25

Die Überlappungsintegrale können, nachdem die p-Funktionen der entsprechenden Atome je in eine Komponente längs und senkrecht zur Kernverbindungsline zerlegt worden sind, den Tabellen von KOPINECK¹²⁾ entnommen oder für grössere Abstände aus den von KOTANI¹³⁾ tabellierten Hilfsfunktionen und Formeln berechnet werden. Wir bezeichnen mit p_n diejenige p-Funktion, die das einsame Elektronenpaar des O-Atoms beschreibt. Sie hat ihre Axe in x-Richtung. Damit erhalten wir die folgende Tabelle 1 der Überlappungsintegrale:

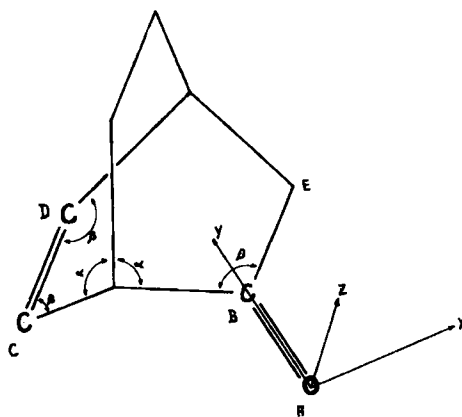


Fig. 5. Das Molekelskelett von Substanz D

Die x-Achse des eingezeichneten Koordinatensystems liegt in der Ebene A B E

¹²⁾ H. J. KOPINECK, Z. Naturf. 5a, 420 (1950).

¹³⁾ M. KOTANI, A. AMEMIYA & T. SIMOSE, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 3. Ser., Vol. 20, Extra-No. 1 (1938).

Tabelle 1. *Überlappungsintegrale*

	P _n	P _A	P _B	P _C	P _D
P _n	1	0	0	0,0021	0,0002
P _A		1	0,214	0,0025	0
P _B			1	0,0570	0,033
P _C				1	0,262
P _D					1

Besonders wichtig ist S_{BC}, das ungefähr 1/4 so gross ist wie im Fall einer α, β -Konjugation.

Entsprechend (1) wird $\alpha_{\beta\gamma} \approx 0,3 - 0,4$ eV. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass für diesen α -Wert Übergänge vergleichbarer Stärke (f-Wert ca. 1/2 f-Wert von C=C isoliert) bei 210 m μ und 185 m μ zu erwarten sind, und dass der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang gegenüber dem isolierten Keton nur wenig nach Rot verschoben bei 290 m μ auftritt. Diese theoretischen Werte stimmen recht gut mit dem Experiment überein.

In einer genaueren Rechnung wurde berücksichtigt, dass p_B nicht nur mit p_C, sondern auch mit p_D massgeblich überlappt. Lösung der entsprechenden Säkular-determinante und Berechnung der Intensitäten unter Verwendung der Geometrie von Fig. 5 führte auf

	c _A	c _B	c _C	c _D
E ₁ = - 12,157 eV	0,67	0,70	0,19	0,17
E ₂ = - 9,803 eV	0,25	0,11	- 0,68	- 0,68
E ₃ = - 3,892 eV	0,67	- 0,67	- 0,15	0,28
E ₄ = - 3,348 eV	0,20	- 0,22	0,69	- 0,65

woraus für das Spektrum folgt:

Übergang	ΔE eV	m μ	f-Wert*)
2-3	5,911	210	1,50
2-4	6,455	192	2,29
0-3	4,51	275	

*) Einheiten siehe S. 2222

Diese Daten unterscheiden sich nicht wesentlich vom Resultat unserer gröberen Abschätzung. Es zeigt sich jedoch, dass die Überlappung von p_B mit p_D ein Zusammenrücken der Übergänge 2 \rightarrow 3 und 2 \rightarrow 4 bewirkt, was beim Spektrum des Bicyclo-octenons beobachtet wurde.

Mit zunehmender Konjugation verstärkt sich gemäss unseren theoretischen Betrachtungen die Bande bei 210 m μ und nimmt die Bande bei 190 m μ ab. Wir versuchten auf Grund dieses Kriteriums in Fig. 1, die Substanzen in eine Reihe mit zunehmender Konjugation zu ordnen.

3. Die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. – Bei isolierten Ketonen ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang symmetriemässig verboten. Dass er dennoch mit kleiner Intensität

beobachtet wird, ist, wie SIDMAN & POPLE¹⁴⁾ quantitativ zeigen konnten, durch die Vibration der Molekeln um ihre Gleichgewichtslage bedingt. In α, β -konjugierten Ketonen ist das symmetriemässige Verbot nicht mehr streng erfüllt, doch ist die dadurch erzeugte Übergangsintensität, wie McMURRY¹⁵⁾ bemerkte, immer noch klein gegenüber der durch die Molekelvibration bewirkten.

COOKSON & WARIYAR¹⁾ haben empirisch festgestellt, dass in β, γ -konjugierten Ketonen die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande immer dann gross wird, wenn die C=C- und C=O-Gruppe derart gelagert sind, dass sich die p-Funktionen der am nächsten liegenden C-Atome möglichst stark überlappen. Dies ist aber dann der Fall, wenn die C=C- und C=O-Gruppen nicht koplanar sind. Wir werden im Folgenden zeigen, dass diese Nichtkoplanarität als der primäre Grund für die Verstärkung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gedeutet werden kann.

Wir benützen für unsere Abschätzung wieder als Beispiel Substanz D. Aus der Tabelle der Überlappungsintegrale geht hervor, dass die Eigenfunktion p_n der einsamen Elektronenpaare von 0 mit p_C eine Überlappung von 0,0021 bildet. Nach Gl. (1) und unter Berücksichtigung des Koeffizienten $c_C = -0,68$ von p_C in π_2 schliessen wir daraus grössenordnungsmässig auf eine energetische Kopplung $\alpha_{n_2} = 0,68 \cdot 0,0021 \cdot 13,0 = 0,019$ eV zwischen diesen Eigenfunktionen, deren Energieeigenwerte sich nur um ca. 0,2 eV unterscheiden. Somit erhält p_C nach der Störungsrechnung einen Anteil π_2 von der Grösse $0,019/0,2 \approx 0,1^{16)}$. Infolgedessen wird das Übergangsmoment $n \rightarrow \pi_3$ ungefähr 1/10 so gross wie das Übergangsmoment des Überganges $\pi_2 - \pi_3$, und damit der f-Wert nur ca. 100mal kleiner als der f-Wert jenes erlaubten Überganges. In α, β -konjugierten Ketonen ist, wie man vergleichsweise aus den ϵ -Werten der Absorptionskurve von Substanz F in Fig. 1 abschätzt, dieses Verhältnis etwa 500–1000. Somit ist die Verstärkung der $n \rightarrow \pi_2^*$ -Bande grössenordnungsmässig erklärt. Der Übergang $n \rightarrow \pi_4$ hat fast gleiche Energie wie der $n \rightarrow \pi_3$ -Übergang und ist aus demselben Grunde verstärkt. Er wird sich der $n \rightarrow \pi_3$ -Bande überlagern und diese weiter verstärken. Möglicherweise ist diese Überlagerung ein Grund für die oft beobachtete erhebliche Breite der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande.

Die Verstärkung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande hängt, wie ersichtlich, sehr stark von dem kleinen energetischen Abstand zwischen p_n - und π_2 -Elektronen ab. Substituenten, welche die Ionisationsenergie der C=C π -Elektronen verringern, z. B. Methylgruppen in C und D, dürften die Intensität dieser Bande herabsetzen.

Schliesslich bleibt zu bemerken, dass bei koplanarer Anordnung der C=C- und C=O-Gruppen das Überlappungsintegral zwischen p_n und sämtlichen π -Funktionen symmetriebedingt verschwindet. Dadurch wird das Ausbleiben der Verstärkung der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden bei koplanaren β, γ -konjugierten Ketonen, wie z. B. bei Cyclopenten¹⁾ und bei α, β -konjugierten Ketonen verständlich.

SUMMARY

The UV-spectrum of β, γ -unsaturated ketones has been studied on the basis of simple LCAO-MO calculations and an interpolation between the UV-spectra of substances with isolated (C=O)- and (C=C)-groups and of α, β -unsaturated ketones.

¹⁴⁾ J. A. POPLE & J. W. SIDMAN, J. chem. Physics **27**, 1270 (1957).

¹⁵⁾ H. L. McMURRY, J. chem. Physics **9**, 241 (1941).

¹⁶⁾ Wegen des wesentlich grösseren energetischen Abstandes wird die Beimischung von π_1 , π_3 und π_4 zu p_n vernachlässigbar.

It has been shown that the high-frequency band around 185–190 μ can be interpreted as a weakened π - π^* transition of the isolated (C=C)-chromophore. The transition at 210 μ involves a charge transfer. In the case of α , β -conjugation this band is displaced towards the 250 μ region with a simultaneous increase in intensity.

The unusual strength of the n - π^* transitions in non planar β , γ -unsaturated ketones can be attributed to the overlapping of the nonbonding p-orbital of the oxygen atom with the π -orbitals of the ground state of the (C=C)-group, which has only slightly different energy.

Physikalische Abteilung der
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT

239. Untersuchungen über asymmetrische Synthesen

10. Mitteilung¹⁾

Über den sterischen Verlauf asymmetrischer Hydrierungen von β -Methylzimtsäureestern optisch aktiver Alkohole mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

von V. Prelog und H. Scherrer

(27. VIII. 59)

Es ist bekannt, dass katalytische Hydrierungen von optisch aktiven Verbindungen, bei welchen asymmetrische Kohlenstoffatome entstehen, oft asymmetrisch verlaufen, d. h. die diastereomeren Hydrierungsprodukte werden in ungleichen Mengen gebildet²⁾. VAVON & JAKUBOWICZ^{2a)} haben schon 1933 gezeigt, dass die katalytische Hydrierung von β -Methylzimtsäureestern optisch aktiver Alkohole zu β -Phenylbuttersäureestern führt, deren alkalische Verseifung optisch aktive Säure liefert. Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über asymmetrische Synthesen³⁾ waren wir besonders an dem sterischen Verlauf solcher asymmetrischer Hydrierungen interessiert. Nach Untersuchungen aus unserem Laboratorium³⁾ kann man für den sterischen Verlauf der formell ähnlichen asymmetrischen Synthesen von α -Hydroxysäuren aus α -Ketosäureestern optisch aktiver Alkohole mit GRIGNARD'schen Verbindungen folgende zwei Regeln aufstellen: 1. Wenn das Hydroxyl des optisch aktiven Alkohols an einem asymmetrischen Kohlenstoff sitzt, dessen Substituenten sich durch ihre Raumbeanspruchung wesentlich unterscheiden (S klein, M mittel, L gross), so besteht zwischen der absoluten Konfiguration des Alkohols I und derjenigen des im Überschuss entstehenden Enantiomeren der α -Hydroxysäure die Beziehung I \rightarrow III. 2. Bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen im optisch aktiven Alkohol

¹⁾ 9. Mitt. Helv. **41**, 1410 (1958).

²⁾ a) G. VAVON & B. JAKUBOWICZ, Bull. Soc. chim. France **53**, 1111 (1933); b) A. PEDRAZZOLI, Helv. **40**, 80 (1957); c) C. L. ARCUS & D. G. SMYTH, J. chem. Soc. **1955**, 34; d) S. AKABORI, T. IKENAKA & K. MATSUMOTO, Proc. Japan. Acad. **27**, 7 (1951); e) G. MAEDA, J. chem. Soc. Japan **77**, 1010 (1956); f) Y. NAKAMURA, J. chem. Soc. Japan **61**, 1051 (1940).

³⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung V. PRELOG, Bull. Soc. chim. France **1956**, 987.