

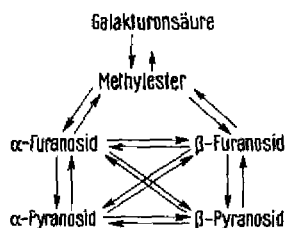
57. Zur säurekatalysierten Reaktion von Galakturonsäure mit Methanol

II. Isomerenverteilung und Isomerisierung der Galakturonoside

von H. W. H. Schmidt und H. Neukom

(15. X. 65)

Unter dem Einfluss saurer Katalysatoren lassen sich sowohl die Carboxyl- wie die Halbacetalhydroxylgruppen der Galakturonsäure mit Methanol umsetzen. Dabei ist die Veresterungsgeschwindigkeit erheblich grösser als die Geschwindigkeit der Glycosidbildung [1] [2]. Wie die Pentosen und Hexosen kann auch die Galakturonsäure zwei Isomerenpaare, die α - und β -Furanoside und die α - und β -Pyranoside, bilden. Über die Isolierung und Charakterisierung der anomeren Methyl-D-galakturonofuranosid-methylester wurde im ersten Teil berichtet [3]. Die vier Glycosidformen stehen in sauren Lösungen miteinander im Gleichgewicht, so dass sich unter Berücksichtigung der schnellen Veresterung beim Umsatz von Galakturonsäure mit Methanol im wesentlichen folgende Reaktionen abspielen werden:



Bei den Pentosen und Hexosen scheinen im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen und Säurekonzentrationen die Furanoside vorzuherrschen, aus denen sich dann unter energischeren Bedingungen die Pyranoside bilden (vgl. dazu die Literatur in [4]). Nach Untersuchungen von BISHOP und COOPER [4] an den vier Pentosen verläuft die Glycosidbildung über vier Konkurrenzreaktionen zum Gleichgewicht: 1. Pentose \rightarrow Furanoside; 2. Anomerisation der Furanoside; 3. Furanoside \rightarrow Pyranoside; 4. Anomerisation der Pyranoside. Die beiden ersten Reaktionen sind dabei die weitaus schnellsten. Erste Untersuchungen über die Isomerenverteilung der Galakturonoside mit Hilfe der quantitativen Dünnschichtchromatographie haben einen analogen Reaktionsverlauf bei der Galakturonsäure ergeben [3] [5]. In der vorliegenden Arbeit soll über die Ergebnisse weiterer Untersuchungen berichtet werden.

Für die quantitative Bestimmung der Isomeregemische hat sich die gaschromatographische Analyse allen anderen Methoden überlegen erwiesen [4]. Wie wir fanden [6], lassen sich die vier isomeren Methyl-galakturonosid-methylester in Form ihrer Trimethylsilylderivate an SE-52-Kolonnen gaschromatographisch auftrennen [7]. Die relativen Retentionszeiten entsprachen dem dünn-schichtchromatographischen Verhalten der vier Isomeren [3]: die Furanoside erschienen sowohl voneinander wie

von den Pyranosiden gut getrennt, während die Pyranosidsignale nur unvollständig aufgelöst wurden. Schärfere Trennungen der Pyranoside ergaben sich an XE-60-Kolonnen, an denen sich auch die Furanosidsignale gut trennten, sich aber wegen der relativ kurzen Retentionszeiten und wegen der Überlappung mit dem schleppend auslaufenden Pyridinsignal nur schwer auswerten liessen. Bei geringen Pyranosidkonzentrationen oder grossen Konzentrationsunterschieden zwischen beiden Pyranosidformen wurden daher die durch Triangulation der einzelnen Signale aus beiden Chromatogrammen ermittelten Mengenverhältnisse kombiniert. An Testgemischen konnte gezeigt werden, dass die Methode auf $\pm 2\%$ genau arbeitet. Schwieriger gestaltete sich die Analyse von Gemischen, die noch freie Galakturonsäure oder deren Ester enthielten. Galakturonsäure zeigt im Gaschromatogramm nach der Silylierung fünf, Galakturonsäure-methylester vier Signale, die teilweise mit denen der Methyl-ester-methylglycoside zusammenfallen und deren relative Intensitäten von den Bedingungen bei der Silylierung abhängig sind [6]. Die gaschromatographische Analysenmethode wurde daher erst angewandt, nachdem dünn-schichtchromatographisch kein Galakturonsäuremethylester mehr nachweisbar war. Bis dahin wurden die Gemische dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt und densitometrisch ausgewertet. Mit Testgemischen lieferte diese Methode innerhalb von $\pm 5\%$ reproduzierbare Ergebnisse.

Die Reaktion von D-Galakturonsäure mit Methanol wurde zunächst unter Rückfluss (Tabelle 1) und bei Zimmertemperatur (Fig. 1) mit 2-proz. methanolischer Salzsäure untersucht.

Tabelle 1. *Isomerenverteilung der Methyl-galakturonosid-methylester beim Kochen von Galakturonsäure mit 2-proz. methanolischer Salzsäure unter Rückfluss, in %*

Zeit (Min.)	α -Furanosid	β -Furanosid	α -Pyranosid	β -Pyranosid
10	20,6	67,3	10,0	2,1
30	17,1	55,5	21,6	5,8
60	14,3	47,3	28,0	10,4
120	13,2	40,4	31,8	14,6
240	11,2	35,2	37,1	16,5
Gleichgewicht*)	11,5	36,1	35,7	16,7

*) Mittelwerte der bis zu 165 Std. Reaktionsdauer erhaltenen Analysendaten.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass beim Umsatz von Galakturonsäure mit 2-proz. methanolischer Salzsäure unter Rückfluss bereits nach einer Reaktionsdauer von 10 Min. keine Galakturonsäure und kein freier Methylester mehr nachweisbar sind. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich die Furanoside, die im Reaktionsgemisch mit 88% vorherrschen, bereits im Gleichgewicht. Im weiteren Verlauf der Reaktion findet hauptsächlich eine Isomerisierung der Furanoside zu den Pyranosiden statt, wobei anfänglich eine stärkere α -Pyranosidbildung (83% der Pyranoside) zu beobachten ist. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Std. befinden sich die vier Isomeren im Gleichgewicht (Furanoside: $\alpha:\beta = 24:76$; Pyranoside: $\alpha:\beta = 68:32$).

Der Kurvenverlauf der entsprechenden Reaktion bei Zimmertemperatur (Fig. 1) zeigt die Verhältnisse zu Anfang des Umsatzes. Galakturonsäure lässt sich bereits

nach einer Reaktionsdauer von 1 Std. nicht mehr nachweisen. Zu diesem Zeitpunkt enthält das Reaktionsgemisch noch ca. 36% Galakturonsäuremethylester, der nach einer Reaktion 1. Ordnung innerhalb von 10 Std. unter 1% absinkt. Mit dem Verschwinden des freien Methylesters erreicht der Furanosidgehalt mit ca. 94% seinen maximalen Wert. Während das α -Furanosid zu Anfang der Reaktion mit 54% (Furanosidverhältnis $\alpha:\beta = 70:30$) vorherrscht, sinkt im weiteren Verlauf die Konzentration dieses Isomeren zugunsten des β -Furanosids ab, das nach einer Reaktionsdauer von ca. 22 Std. mit über 73% einen Höchstwert erreicht. Die Furanoside befinden sich von diesem Zeitpunkt an untereinander im Gleichgewicht ($\alpha:\beta = 21:79$),

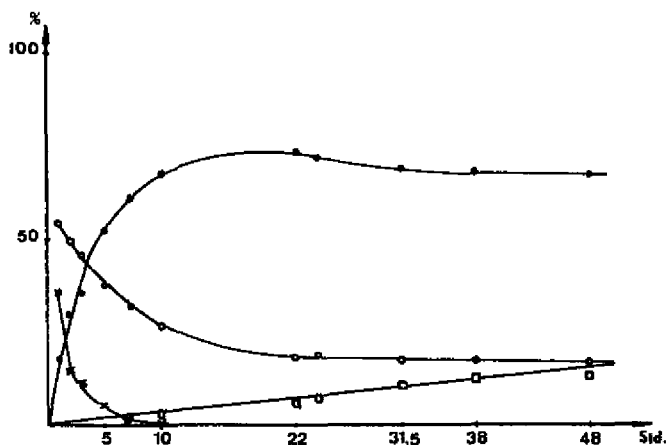


Fig. 1. Prozentuale Verteilung der Galakturonsäurederivate beim Umsatz von Galakturonsäure mit 2-proz. methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur

x—x Methylester, ●—● β -Furanosid, ○—○ α -Furanosid, □—□ Pyranoside

nehmen aber in der Folge zugunsten der Pyranoside, die ab 48 Std. im konstanten Verhältnis von $\alpha:\beta = 77:23$ gebildet werden, stetig ab. Die Gleichgewichtslage aller vier Isomeren ist bis zum Versuchsabbruch nach 168 Std. offenbar noch nicht erreicht.

Zur Abklärung der Isomerisierungsreaktionen wurden die vier Methyl-galakturonosid-methylester mit 2-proz. methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur behandelt (vgl. Fig. 2, Fig. 3 und Tabelle 2).

Die Kurven, die die Isomerisierungsverhältnisse beim α -Furanosid-methylester beschreiben (Fig. 2), zeigen einen Verlauf, der demjenigen der Kurven, die sich beim Umsatz von Galakturonsäure unter den gleichen Bedingungen ergeben, sehr ähnlich ist. Bei der Isomerisierung der Furanoside ist die erste schnelle Reaktion die Anomerisation. In beiden Fällen wird das Furanosidgleichgewicht ($\alpha:\beta = 21:79$) nach 7 Std. erreicht. Von dem Zeitpunkt an befinden sich auch die Pyranoside untereinander im Gleichgewicht ($\alpha:\beta = 79:21$) und nehmen stetig in der Masse zu, wie der Furanosidgehalt absinkt. Während sich bei der Isomerisierung des α -Furanosids schon zu Anfang der Reaktion Pyranoside nachweisen lassen, treten beim β -Furanosid erst in dem Moment messbare Pyranosidmengen auf, in dem sich die Furanoside untereinander im Gleichgewicht befinden und der Gehalt an α -Furanosid ein Maximum erreicht.

Die Pyranosidformen lassen sich offenbar viel schwerer isomerisieren (vgl. Tabelle 2). Die Pyranosidkonzentrationen nehmen nahezu proportional mit der Zeit ab, wobei beim α -Pyranosid erst nach ca. 3, beim β -Pyranosid erst nach ca. 7 Std. messbare Veränderungen eintreten. Dabei werden die Pyranoside zu Furanosiden

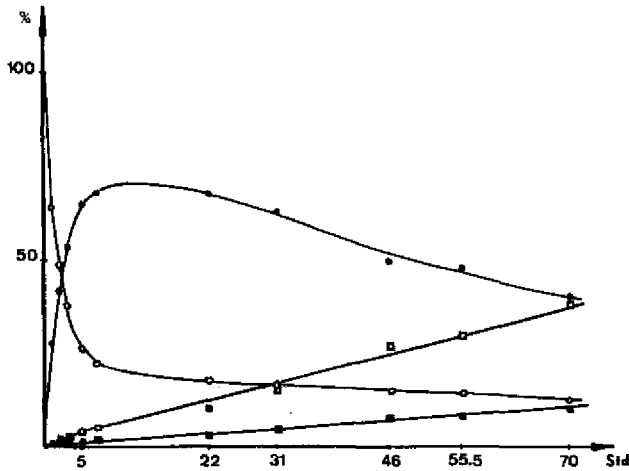


Fig. 2. Isomerisierung von α -Methyl-D-galakturonofuranosid-methylester in 2-proz. methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur

●—● β -Furanosid, ○—○ α -Furanosid, □—□ α -Pyranosid, ■—■ β -Pyranosid

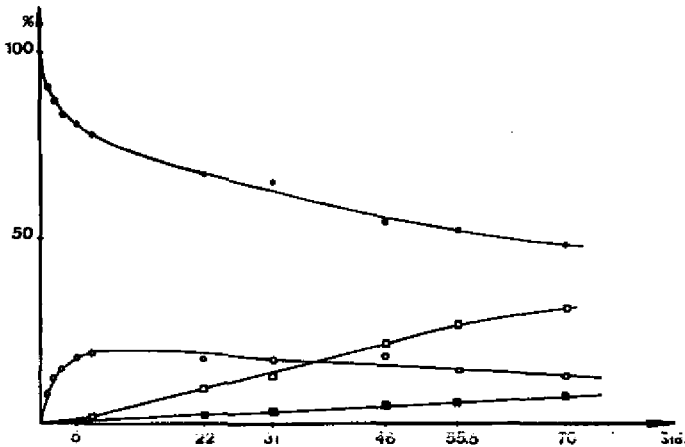


Fig. 3. Isomerisierung von β -Methyl-D-galakturonofuranosid-methylester in 2-proz. methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur

●—● β -Furanosid, ○—○ α -Furanosid, □—□ α -Pyranosid, ■—■ β -Pyranosid

isomerisiert. Die anomeren Pyranosidformen treten erst nach einer Reaktionsdauer von 56 Std. in messbaren Mengen auf.

Im weiteren wurde auch der katalytische Einfluss eines trockenen Kationenaustauschers (Dowex 50) in der H-Form auf den Umsatz von Galakturonsäure mit Methanol unter Rückfluss und bei Zimmertemperatur untersucht (vgl. [2]). Dieser

Tabelle 2. Isomerisierung der α - (Kolonnen 1) und β -Methyl-D-galakturonopyranosid-methylester (Kolonnen 2) in 2-proz. methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (Isomerenverteilung in %)

Zeit (Std.)	α -Furanosid		β -Furanosid		α -Pyranosid		β -Pyranosid	
	1	2	1	2	1	2	1	2
3	< 1	—	< 1	—	~99	—	—	100
5	0,9	—	2,0	Spuren	97,1	—	—	~100
7	1,0	Spuren	1,8	< 1	97,2	—	—	~99
22	1,9	0,7	6,0	2,9	92,1	—	—	96,4
31	2,4	0,8	9,1	3,7	88,5	—	—	95,5
46	3,8	1,4	14,9	6,5	81,3	—	—	92,1
56	4,5	1,9	15,8	7,2	78,7	1,4	1,0	89,5
70	6,0	2,5	21,0	9,6	71,9	3,4	2,0	84,5
94	6,8	3,3	23,8	12,9	66,7	5,8	2,7	78,0
142	7,4	3,9	26,1	13,8	62,7	9,1	3,8	73,2
166	7,6	4,4	28,2	15,5	60,2	12,0	4,0	68,1
190	7,9	4,4	28,5	16,7	59,4	15,0	4,2	63,9

Einfluss besteht im wesentlichen nur darin, dass die Reaktionen langsamer ablaufen. So konnten beim Kochen am Rückfluss nach 1 Std. noch ca. 2,5% Galakturonsäure und ca. 10% freier Methylester nachgewiesen werden. Das Furanosidgleichgewicht ($\alpha:\beta = 24:76$) wurde nach 5 Std. erreicht. Der Versuch wurde nach 70 Std. abgebrochen. Der Pyranosidgehalt, der zu diesem Zeitpunkt 53,3% ($\alpha:\beta = 77:23$) betrug, zeigte noch immer steigende Tendenz.

Beim analogen Umsatz bei Zimmertemperatur liessen sich nach 3 Std. nur noch 7,5%, nach 5 Std. nur noch Spuren von Galakturonsäure nachweisen. Solange der freie Methylester noch im Reaktionsgemisch vorherrschte (0-3 Std.), blieb das Furanosidverhältnis mit $\alpha:\beta = 73:27$ konstant. Die α -Furanosidkonzentration durchläuft mit ca. 55% ein Maximum in dem Moment, in dem der Gehalt an freiem Methylester unter 10% gesunken ist (nach ca. 12 Std.). Nach 32 Std. ist kein Methylester mehr nachweisbar, und das Reaktionsgemisch besteht fast zu 100% aus den Furanosiden ($\alpha:\beta = 33:67$). Das Furanosidgleichgewicht ($\alpha:\beta = 21:79$) und damit der Höchstwert im β -Furanosidgehalt (74%) wird nach ca. 160 Std. erreicht. Pyranoside lassen sich erst ab 46 Std. in Konzentrationen von < 1% nachweisen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen bestätigen [1], dass die Veresterung die schnellste Reaktion des Umsatzes von Galakturonsäure mit Methanol ist. Die Glycosidbildung findet somit wahrscheinlich an der bereits veresterten Galakturonsäure statt und führt – wie die Versuche gezeigt haben – bevorzugt zur α -Furanosidform. Von den vier möglichen Galakturonosid-methylestern sollte die α -Furanosidform wegen der Wechselwirkung der gegenständigen Sauerstoff-Funktionen am C-1 und C-2 [8] auch in einer Twist-Konformation (vgl. [4]) am wenigsten stabil sein. Das wird durch die Ergebnisse der Isomerisierungsversuche bestätigt. Das α -Furanosid isomerisiert in der Hitze etwa dreimal, bei Zimmertemperatur annähernd viermal so schnell wie das β -Anomere. Durch die schnelle Anomerisation des α -Furanosids wird das β -Furanosid im weiteren Verlauf des Umsatzes das vorherrschende Reaktionsprodukt. Die Isomerisierung der Furanoside zu den Pyranosiden findet im wesentlichen erst statt, nachdem sich das Gleichgewicht zwischen den Furanosiden eingestellt hat. Wie aus den Isomerisierungsversuchen an den beiden

Furanosiden hervorgeht, lassen sich beim α -Furanosid schon zu Anfang der Reaktion Pyranoside in messbaren Mengen nachweisen, während sie beim β -Furanosid erst auftreten, nachdem sich dieses mit dem α -Furanosid im Gleichgewicht befindet. Danach scheint die Ringumwandlung zu den Pyranosiden hauptsächlich von der α -Furanosidform auszugehen. Aus den Isomerisierungsversuchen an den beiden Pyranosiden wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Isomerisierung Furanosid \rightleftharpoons Pyranosid offenbar bedeutend grösser ist als die Geschwindigkeit der Pyranosidanomerisierung. Die anomeren Pyranosidformen lassen sich erst nachweisen, nachdem sich das Furanosidgleichgewicht eingestellt hat. Das würde aber bedeuten, dass sowohl die Ringumwandlung wie auch die Anomerisierung der Pyranoside über eine gemeinsame Zwischenstufe, und in dem Fall vermutlich zur Hauptsache über ein aus der α -Furanosidform gebildetes offenkettiges Carboniumion abläuft. Darin liesse sich auch eine mögliche Erklärung für die Tatsache finden, dass sowohl in der Hitze wie auch bei Zimmertemperatur die α -Form im Gleichgewicht der Pyranoside im Verhältnis von 2:1 (Rückfluss) resp. 4:1 (Zimmertemperatur) vorherrscht, obwohl das β -Pyranosid in einer C-1-Konformation der stabilste der vier Galakturonosidmethyl-ester sein sollte [8].

Für die präparative Darstellung der vier Galakturonosidmethylester sind nach unseren Untersuchungen optimale Ausbeuten unter folgenden Bedingungen zu erwarten:

α -Furanosid: Schütteln mit Kationentauscher bei Zimmertemperatur während ca. 12 Std. (Ausbeute ca. 55%).

β -Furanosid: Schütteln mit Kationentauscher bei Zimmertemperatur während 160 Std. oder: Behandeln mit 2-proz. methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur während 22 Std. (Ausbeute ca. 74%).

α -Pyranosid: Kochen mit Kationentauscher am Rückfluss während ca. 70 Std. (Ausbeute ca. 41%).

β -Pyranosid: Kochen mit 2-proz. methanolischer Salzsäure am Rückfluss während 4 Std. (Ausbeute ca. 17%).

Herrn O. RAUNHARDT danken wir für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

Experimentelles

Materialien. D-Galakturonsäure war ein Handelsprodukt (MOSTEREI MÄRWIL¹⁾), umkristallisiert aus 95-proz. Äthanol und im Hochvakuum 2 Tage bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknet, Smp. (Zers.): 158–159°.

Aus feuchtem Dowex 50 W (X 8, 20/50 mesh) in der H^+ -Form wurde das Wasser mit Hilfe einer Nutsche abgesaugt. Der Ionenaustauscher wurde in Methanol aufgeschlämmt und nach 15 Min. Stehen abgentscht. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. Dann wurde nochmals in abs. Methanol aufgeschlämmt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abnutschen wurde der Dowex 50 mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank (ca. 20 Torr) während 48 Std. bei 50° getrocknet.

Methanol wurde durch Destillation über Magnesium vorgetrocknet und vor dem Gebrauch nochmals über Natrium destilliert.

Gaschromatographie. Die Gaschromatogramme wurden mit einem PERKIN-ELMER Fraktometer Typ F 7 aufgenommen (Trägergas: N_2 , 31–32 ml/Min. Ofentemperatur 190°; Flammenionisationsdetektor). Die SE-52-Kolonnen waren eine konfektionierte Säule (PERKIN-ELMER, 42 S

¹⁾ Herrn Dr. A. GROB danken wir für die Überlassung einer grösseren Menge D-Galakturonsäure.

5.16) von 2 m Länge und 3 mm Innendurchmesser (5 Gew. % Silikongummi SE-52 auf Celite 545, 60–100 mesh). Die XE-60-Kolonne hatte die gleichen Dimensionen und war mit 2,5 Gew. % XE-60 Nitril-Silikon-Polymer auf Anakrom ABS (90–100 mesh) gefüllt.

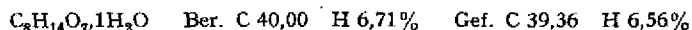
Quantitative Dünnschichtchromatographie. Die Analysenproben wurden streifenförmig (Breite 5 mm) auf schmale (11,4 cm × 2,6 cm) Kieselgel G (MERCK)-Platten von ca. 200 μ Schichtdicke aufgetragen und mit Laufmittel c [3] entwickelt (Laufstrecke 10 cm). Die bei 110° während 5 Min. getrockneten Chromatogramme wurden mit Äthanol/konz. Schwefelsäure (95:5 v/v) besprüht und bei 110° während genau 15 Min. erhitzt. Die dunkelbraun auf weißem Hintergrund erscheinenden Flecke wurden unmittelbar nach dem Erkalten der Platten in einem CHROMOSCAN-Densitometer, Modell J 103 (JOYCE, LOEBL & Co., LTD, Gateshead-on-Tyne) quantitativ ausgemessen.

Rf-Werte: Galakturonsäure 0,05–0,15 (Schwanzbildung); Galakturonsäure-methylester 0,30–0,35 (Schwanzbildung); Methylgalakturonosid-methylester vgl. [3].

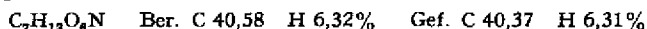
Umsätze mit 2-proz. methanolischer Salzsäure. Unter Feuchtigkeitsausschluss (Calciumchlorid-Rohr) wurden 0,5 M Lösungen von D-Galakturonsäure unter Rückfluss gekocht und 0,25 M Lösungen von D-Galakturonsäure und den vier isomeren Methyl-galakturonosid-methylestern bei Zimmertemperatur (ca. 25°) geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben mit einer Tuberkulinspritze entnommen und über Silbercarbonat neutralisiert. Von den überstehenden neutralen Lösungen wurden aliquote Teile im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockne eingedampft und nach der Standardmethode von SWEELY *et al.* [7] silyliert.

Umsätze mit Kationenaustauscher. Bei einer Ionenaustauscherkonzentration von 0,5 g trockenem Dowex 50 pro 10 ml Methanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 0,25 M Lösungen von D-Galakturonsäure in Methanol unter Rückfluss gekocht und 0,12 M methanolische Galakturonsäurelösungen bei Zimmertemperatur (ca. 25°) geschüttelt. Die Probenahme erfolgte mit Ausnahme der Neutralisation wie oben beschrieben.

α -Methyl-D-galakturonofuranosid-methylester²⁾. Die Verbindung wurde aus einem an diesem Isomeren reichem Gemisch wie früher beschrieben isoliert [3]. Sie kristallisierte aus wenig heissem Äthylacetat in derben Prismen aus und schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus dem genannten Lösungsmittel scharf bei 68° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = +83,4^\circ$ ($c = 1,114$ in Methanol). Die Kristalle verlaufen beim längeren Trocknen im Hochvakuum zu einem Kristallbrei. Sie enthalten offenbar 1 Mol Kristallwasser. Nach Trocknung über CaCl_2 im Exsikkator (14 Tage, Zimmertemperatur)



β -Methyl-D-galakturonofuranosid-amid²⁾. Das als Sirup beschriebene Amid konnte zur Kristallisation gebracht werden. Nach fünfmaliger Umkristallisation aus heissem Äthylacetat Smp. 112–113° (korr.). $[\alpha]_D^{24} = -184,2^\circ$ ($c = 1,036$ in Methanol).



Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des organisch-chemischen Laboratoriums der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die beim säurekatalysierten Umsatz von D-Galakturonsäure mit Methanol ablaufenden Reaktionen wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe der Gas- und Dünnschichtchromatographie qualitativ und quantitativ verfolgt. Nach den Reaktionsgeschwindigkeiten geordnet, gelangt das System hauptsächlich auf folgendem Weg zum Gleichgewicht: 1. Galakturonsäure \rightarrow Methylester, 2. Methylester \rightarrow α -Furanosid, 3. α -Furanosid \rightleftharpoons β -Furanosid, 4. Furanoside \rightleftharpoons Pyranoside und 5. Anomerisation der Pyranoside.

Agrikulturchemisches Institut der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²⁾ In Ergänzung zu Teil I [3].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. F. JANSEN & R. JANG, J. Amer. chem. Soc. 68, 1475 (1946).
- [2] J. E. CADOTTE, F. SMITH & D. PRIESTERSBACH, J. Amer. chem. Soc. 74, 1501 (1952).
- [3] H. W. H. SCHMIDT & H. NEUKOM, Helv. 47, 865 (1964).
- [4] C. T. BISHOP & F. P. COOPER, Canadian J. Chemistry 40, 224 (1962); *ibid.* 41, 2743 (1963).
- [5] H. W. H. SCHMIDT, Diss. ETH, Zürich (1965).
- [6] O. RAUNHARDT & H. W. H. SCHMIDT, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [7] C. C. SWEeley, R. BENTLEY, M. MAKITA & W. W. WELLS, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).
- [8] R. E. REEVES, Advances in Carbohydrate Chemistry 6, 107 (1951).

58. Das Elektronenspektrum des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens

von P. A. Straub, Doris Meuche und E. Heilbronner

(15. X. 65)

A. Einleitung. – Die Verschiebung $\Delta\lambda$, welche die längstwellige Absorptionsbande der Elektronenspektren nicht alternierender aromatischer Systeme unter dem Einfluss induktiv wirksamer Substituenten (vornehmlich Alkylgruppen) erleidet, ist gemäss den Voraussagen der HMO-Theorie eine der charakteristischsten Eigenschaften solcher Verbindungen [1]. Während nämlich in den Spektren der neutralen alternierenden Systeme, wie z. B. in denen der benzenoiden Kohlenwasserstoffe, der reine induktive Effekt einer substituierenden Gruppe in erster Ordnung keine Verschiebungen $\Delta\lambda$ hervorrufen sollte, wird für die nicht alternierenden Kohlenwasserstoffe eine solche vor allem für die längstwellige Absorptionsbande erwartet. Je nach der Stellung des Substituenten am aromatischen Kern und je nach Vorzeichen des induktiven Effekts kann $\Delta\lambda$ nach längeren (bathochrom) aber auch nach kürzeren (hypsochrom) Wellenlängen gerichtet sein [1] [2]. Diese Stellungenabhängigkeit der Verschiebung $\Delta\lambda$, sowohl was die Richtung, als auch was den Betrag betrifft, ist nach COULSON [1] ein eindeutiges Kriterium für die Zuordnung der betreffenden Absorptionsbande zu dem berechneten Übergang des MO-Modells.

Die oben erwähnte Voraussage der MO-Theorie konnte schon wiederholt bestätigt werden: So ist z. B. bekannt, dass sich Alkylsubstitution in alternierenden, benzenoiden Kohlenwasserstoffen – unabhängig von der Stellung der Gruppe – in nur geringfügigen, bei Abwesenheit sterischer Effekte stets bathochromen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbanden auswirkt. Diese Verschiebungen sind durch hyperkonjugative Effekte [3] und durch induktive Störungen höherer Ordnung [2] bedingt. Andererseits konnte für das nicht alternierende Azulen gezeigt werden, dass die MO-theoretischen Voraussagen über die Stellungenabhängigkeit des Betrages und der Richtung induktiv bedingter Verschiebungen $\Delta\lambda$ der 1L_b -Bande erlauben, das umfangreiche experimentelle Material im vollen Umfang zu deuten [4].

Eine solche Übereinstimmung zwischen Voraussage und Beobachtung liefert eine wichtige Bestätigung dafür, dass die Annahmen, die man dem gewählten Modell zugrunde gelegt hat, weitgehend gerechtfertigt sind. Man wird dann auch, mit ent-