

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend vom bekannten, leicht zugänglichen Cyclopentenon-Derivat I wird ein präparativ gangbarer Weg skizziert, der zur Racemform des natürlichen Prostaglandins E1-278 und zu *rac*-Prostaglandin E1-237 führt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

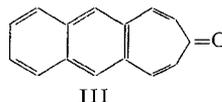
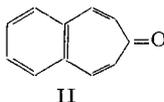
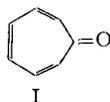
- [1] S. BERGSTRÖM, *Science* 157, 382 (1967); dort auch frühere Literaturangaben.
 [2] P. F. BEAL, III (?), J. C. BABCOCK & F. H. LINCOLN, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3131 (1966).
 [3] *Chemical & Eng. News Edition* 4. Juli 1956, S. 32.
 [4] J. C. BABCOCK & P. F. BEAL, südafrikanische Patentanmeldung 66-7385 der UPJOHN Co. (159 Seiten!).
 [5] J. F. BAGLI & T. BOGRI, *Tetrahedron Letters* 1967, 5.
 [6] J. F. BAGLI, T. BOGRI, R. DEGHENGI & K. WIESNER, *Tetrahedron Letters* 1966, 465.
 [7] G. JUST & CH. SIMONOVITCH, *Tetrahedron Letters* 1967, 2093.
 [8] D. J. CRAM & N. L. ALLINGER, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2518 (1956).
 [9] S. BERGSTRÖM, R. RYHAGE, B. SAMUELSSON & J. SJÖVALL, *J. biol. Chemistry* 238, 3555 (1963).

263. Das Elektronenspektrum eines vinylogenen Tropons (Die photochemische Darstellung des 2-Hydroxy-guaia-azulens)

von R. Hagen, E. Heilbronner und P. A. Straub

(28. IX. 67)

Vor einiger Zeit haben wir experimentelle und theoretische Ergebnisse veröffentlicht, die darauf hinweisen, dass die breite Absorptionsbande (von 370 bis 250 nm) im Elektronenspektrum des Tropons (I) zwei benachbarten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen entspricht [1]. Der erste dieser Übergänge (λ um 350 nm) ist senkrecht, der zweite (λ um 290 nm) parallel zur zweizähligen Achse der Molekel polarisiert. Vom voraussichtlich intensitätsärmeren $n \rightarrow \pi^*$ Übergang wird angenommen, dass er von den beiden genannten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen überdeckt wird.



Diese Zuordnung stützt sich vor allem auf die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den gemessenen charakteristischen Grössen (Bandenlage, Intensität und Polarisationsrichtung) der Elektronenspektren der Verbindungen Tropon (I), 4,5-Benzotropon¹⁾ (II) und 4,5-Naphthotropon¹⁾ (III) mit den nach der MO.-Theorie berechneten Voraussagen. Die experimentellen Daten wurden nach einem von LABHART

¹⁾ Bei den in [1] untersuchten Verbindungen handelte es sich um das 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon und um das 2,7-Dimethyl-4,5-naphthotropon. Die dadurch bedingten Abweichungen dürften allerdings so geringfügig sein, dass sie für unsere Betrachtungen nicht ins Gewicht fallen.

Tabelle 1. *Elektronenspektrum von Tropon (I)*

Bande ^{a)}	experimentelle Werte				berechnete Werte		
	Anstieg ^{b)}	Maximum ^{b)}	Pol. ^{c)}	$\epsilon_{max}^b)$	<i>E</i>	Pol.	<i>f</i> ^{d)}
a	3,4 eV	(4,0) eV	⊥	(3 000)	3,5 eV	⊥	0,09
b	(3,8)	(4,1)	//	(4 000)	4,2	//	0,58
					5,6 ^{e)}	⊥ ^{e)}	0,05 ^{e)}
c	5,2	5,5	//	25 000	5,8	//	1,23

Tabelle 2. *Elektronenspektrum von 4,5-Benzotropon (II)*

Bande ^{a)}	experimentelle Werte ¹⁾				berechnete Werte		
	Anstieg ^{b)}	Maximum ^{b)}	Pol. ^{c)}	$\epsilon_{max}^b)$	<i>E</i>	Pol.	<i>f</i> ^{d)}
a	3,4 eV	3,7 eV	//	4 000	3,7 eV	//	0,54
b	(3,8)	(4,1)	⊥	(4 000)	4,0 ^{f)}	⊥	0,11 ^{f)}
					4,0 ^{f)}	⊥	0,11 ^{f)}
c	(4,3) ^{g)}	4,6	//	(40 000)	4,6	//	1,24
d	?	5,2	//?	70 000	5,2	//	0,59

Tabelle 3. *Elektronenspektrum von 4,5-Naphotropon (III)*

Bande ^{a)}	experimentelle Werte ¹⁾				berechnete Werte		
	Anstieg ^{b)}	Maximum ^{b)}	Pol. ^{c)}	$\epsilon_{max}^b)$	<i>E</i>	Pol.	<i>f</i> ^{d)}
a	3,1 eV	(3,4) eV	⊥	1 000	3,1 eV	⊥	0,11
b	(3,4)	3,8	//	6 000	3,4	//	0,52
c	4,1	4,3	//	80 000	3,8	//	1,26
d	? ^{h)}	(4,4) ^{h)}	⊥	(7 000)	4,1 ⁱ⁾	⊥	0,10 ⁱ⁾
					4,4 ⁱ⁾	⊥	0,18 ⁱ⁾

Fussnoten zu den Tabellen 1 bis 3:

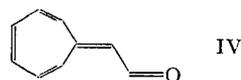
- a) Die Numerierung der einzelnen Banden ist willkürlich. Banden gleicher Nummer in den einzelnen Spektren entsprechen einander nicht.
- b) Kursiv gedruckte Zahlen betreffen Energien, die den Spektren eindeutig entnommen werden können. Zahlen in Klammern sind zum Teil mit beträchtlichen Fehlern behaftet, die sich nur schwer schätzen lassen. Vgl. die Figuren der Abhandlung [1].
- c) Pol. = Polarisationsrichtung bezüglich der zweizähligen Achse der Molekeln.
- d) *f* = Oszillatorstärke der Bande, berechnet nach dem vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren [2].
- e) Dieser berechnete Übergang lässt sich im experimentell beobachteten Spektrum wegen seiner geringen Intensität zwischen den beiden intensiven Banden b und c nicht nachweisen.
- f) Die Theorie liefert in diesem Bereich zwei praktisch entartete Übergänge (Aufspaltung 0,02 eV) gleicher Intensität.
- g) Die Lage des Anstiegs dieser Bande ist sehr unsicher, da sich im gleichen Bereich wahrscheinlich andere unaufgelöste Banden befinden.
- h) Die Lage dieser Bande, deren Polarisationsrichtung als gesichert gelten darf, ist schwer festlegbar, da sie von den benachbarten intensiven Banden überlagert ist.
- i) Hier liefert die Theorie zwei Übergänge gleicher Polarisationsrichtung, die möglicherweise gemeinsam der Bande d entsprechen.

beschriebenen Verfahren [2] erhalten, welches in der Messung desjenigen Dichroismus besteht, der in einer Lösung polarer Molekeln (hier I, II, III in einem nicht polaren Lösungsmittel) durch Anlegen eines äusseren Feldes erzeugt wird. Die theoretischen Berechnungen wurden nach einem vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren [3] vom Typus PARISER-PARR-POPLE [4] ausgeführt, wobei für alle drei Verbindungen I, II, III die gleichen Parameter Verwendung fanden. (Vgl. auch den theoretischen Teil dieser Abhandlung.) Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 bis 3 zusammengefasst.

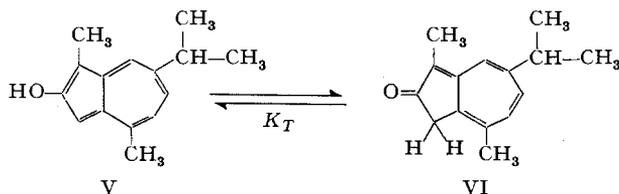
Die Lage der Absorptionsbanden, d.h. die entsprechende Übergangsenergie (E in eV), ist jeweils durch zwei Werte gekennzeichnet: den Anstieg und das Maximum. Als Anstieg der Bande wurde willkürlich jener Wert in eV definiert, bei dem die Intensität in der langwelligeren Flanke den zehnten Teil von ϵ_{max} erreicht. Es ist zu berücksichtigen, dass jene Werte, welche Banden zukommen, die stark von andern Banden überlagert werden, bestenfalls auf 0,1 bis 0,3 eV genau festgelegt werden können. Solche Werte sind in den Tab. 1 bis 3 in Klammern angegeben. (Für Einzelheiten sei auf die Abhandlung [1] verwiesen, in der die Spektren von I, II und III sowie ihre Zerlegung in Teilbanden graphisch dargestellt sind.)

Bemerkenswert ist, dass im Falle des 4,5-Benzotropons (II) die längstwellige Bande eindeutig parallel zur Molekelachse polarisiert ist, was gegen einen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang spricht. Da dieses Verhalten zwanglos durch das allen drei Systemen zugrunde liegende MO-Modell erklärt wird, darf dies als ein guter Hinweis gewertet werden, dass auch in den Elektronenspektren von I und III die längstwellige Bande – der Theorie entsprechend – vom $\pi \rightarrow \pi^*$ und nicht vom $n \rightarrow \pi^*$ Typus ist. Diese Zuordnung der Banden zu den genannten Übergangstypen ist von anderer Seite in Zweifel gezogen worden (siehe «Diskussion der Elektronenspektren»).

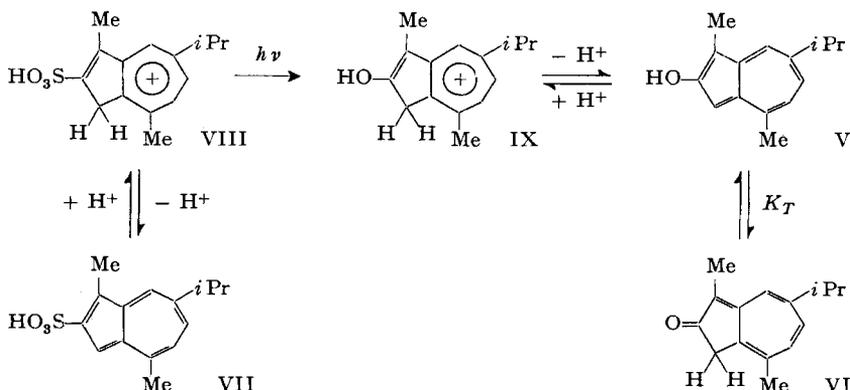
Um eine zusätzliche Bestätigung der oben gegebenen Deutung der Elektronenspektren der Troponone zu erhalten, schien es uns nützlich, die Untersuchungen auf das spektroskopische Verhalten einer Verbindung auszudehnen, in der das π -Elektronensystem eines vinylogenen Tropons IV vorliegt, in welchem eine zusätzliche Doppelbindung zwischen den siebengliedrigen Ring und die Carbonylgruppe von I eingeschaltet ist. Falls nun die für ein solches System bezüglich des Tropons I voraussagbaren Verschiebungen und Intensitätsänderungen der $\pi \rightarrow \pi^*$ und der $n \rightarrow \pi^*$ Banden mit den beobachteten Werten übereinstimmen sollten, so dürfte dies als eine Bestätigung der für I, II und III getroffenen Zuordnung gelten.



Das π -Elektronensystem von IV liegt in der tautomeren Ketoform VI des 2-Hydroxy-guaj-azulens (V) vor, über dessen photochemische Darstellung und Eigenschaften wir in der vorliegenden Arbeit berichten.

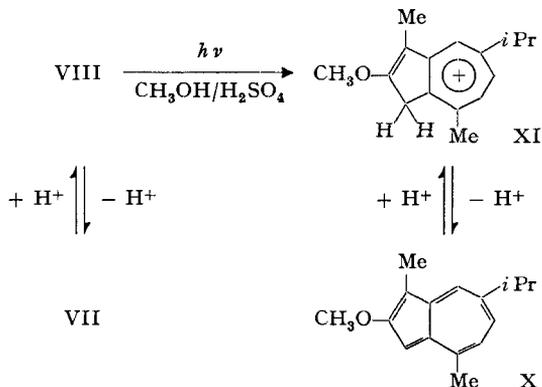


Photochemische Darstellung des 2-Hydroxy-guaj-azulens. Das 2-Hydroxy-guaj-azulen (V) erhält man bei der Belichtung einer Lösung von Guaj-azulen-2-sulfonsäure (VII) [5] in 40-proz. wässriger Schwefelsäure mit Licht aus dem Wellenlängenbereich um 370 nm. Im genannten Medium liegen im Grundzustand VIII [5] [6] und IX vor,



und unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass der lichtinduzierte Schritt der photochemischen nucleophilen Substitutions-Reaktion von VIII nach IX und nicht von VII nach V, VI verläuft [7].

Führt man die Belichtung von VII \rightleftharpoons VIII in einem Gemisch von Methanol/Schwefelsäure (60/40 Gew.-Verhältnis) aus, so erhält man 2-Methoxy-guaj-azulen (X), das mit seiner konjugaten Säure XI im Gleichgewicht steht [8].



Über den detaillierten Mechanismus der wahrscheinlich in mehreren Teilschritten ablaufenden Reaktionsstufe VIII \rightarrow IX bzw. VIII \rightarrow XI kann noch nichts ausgesagt werden. Neuere Ergebnisse, die bei Untersuchungen über die Löschung der Fluoreszenz von Azulenium-Kationen erhalten wurden [9], zeigen, dass in Medien der hier verwendeten Acidität (40-proz. Schwefelsäure weist einen HAMMETT'schen H_0 -Wert von ca. $-2,5$ auf [10]) direkt nach der elektronischen Anregung des Kations VIII ein Proton der Methylengruppe abgespalten wird (scheinbares pK''^* (VIII) = $-4,6 \pm 0,1$). Da jedoch Belichtungsversuche [7] gezeigt haben, dass die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit zur Konzentration von VIII proportional ist, während die

Konzentration von VII keinen merkbaren Einfluss auf sie hat, ist es unwahrscheinlich, dass der Reaktionsweg nach der elektronischen Anregung vorerst über eine Protonenabspaltung verläuft. Eine Protonenabspaltung in einem späteren Zeitpunkt ist allerdings nicht ausgeschlossen, aber gerade nach der Anregung erfolgt vermutlich entweder eine Abspaltung der Sulfongruppe oder die Aufnahme eines Elektrons aus dem Lösungsmittel.

Keto-enol-Tautomerie $V \rightleftharpoons VI$. Die Lage des Keto-enol-Gleichgewichtes $V \rightleftharpoons VI$ ist stark vom Lösungsmittel abhängig, wobei in den meisten hier untersuchten Fällen die Keto-Form VI bevorzugt ist. Dies deckt sich mit der bereits früher gemachten Erfahrung, dass auch im 3-Hydroxy-guaj-azulen eine der tautomeren Keto-Formen stark überwiegt [11]. Die in Tab. 4 zusammengefassten Tautomeriekonstanten

$$K_T = [\text{Keton}]/[\text{Enol}] = [VI]/[V]$$

wurden spektrophotometrisch anhand der relativen optischen Dichten (gemessen bei 35000 cm^{-1}) bestimmt. Als Referenz dienten das Spektrum von VI in Chloroform (Fig. 2, a) und jenes des Methoxy-Derivats X in Isooctan (Fig. 2, b). Für die Lösungsmittel Methanol, Chloroform und Dimethylsulfoxid konnten die Ergebnisse anhand der Protonenresonanz-Spektren in den entsprechenden per-deutierten Lösungsmitteln bestätigt werden.

Tabelle 4. Abhängigkeit des Keto-enol-Gleichgewichtes $V \rightleftharpoons VI$ vom Lösungsmittel

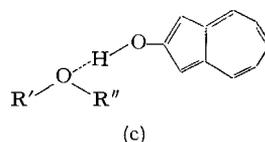
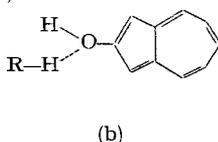
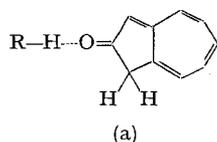
$$K_T = [VI]/[V] = [\text{Keton}]/[\text{Enol}]$$

Lösungsmittel	$K_T^a)$	Anteil der Enol-Form V ^{a)}	Lösungsmittel	$K_T^a)$	Anteil der Enol-Form V ^{a)}
Chloroform	$\geq 50^b)$	0% ^{b)}	Methanol	5	20%
Wasser	$\geq 50^b)$	0% ^{b)}	Äthanol (95-proz.)	4	25%
Isooctan	20	5%	Dioxan	1	55%
Cyclohexan	20	5%	Dimethylsulfoxid	0,05	95%

a) Prozentzahlen auf nächste Fünfeinheit gerundet. K_T aus den gerundeten Werten berechnet.

b) Keine Enol-Form nachweisbar!

Die verschiedenen K_T -Werte sind wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Fähigkeiten der Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken bedingt. Relativ zum Wert $K_T \approx 20$ in den apolaren Medien Cyclohexan oder Isooctan lassen sich die beobachteten Abweichungen durch die Ausbildung einer einzelnen oder einer Kombination der nachstehenden Wechselwirkungen erklären:



In Dioxan oder Dimethylsulfoxid liegt das Gleichgewicht auf der Enol-Seite (Wechselwirkung (c)), während in Chloroform die Keto-Seite bevorzugt wird (Wechselwirkung (a) besser als (b)). Weniger übersichtlich ist die Lage, wie zu erwarten, bei

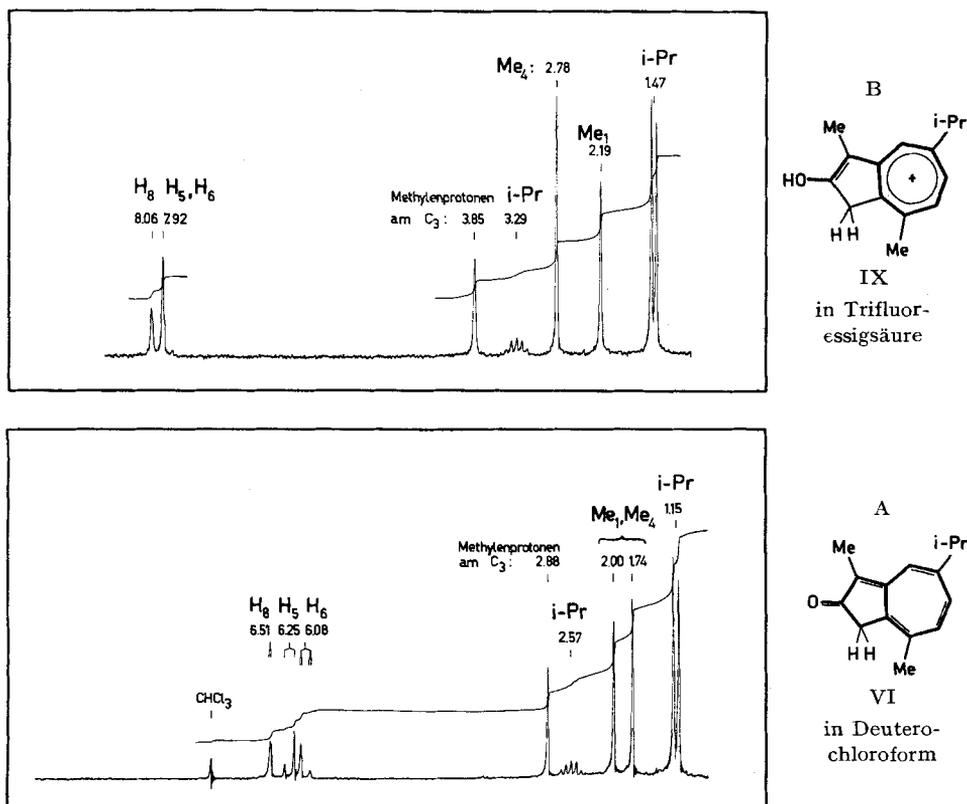


Fig. 1. Protonenresonanzspektren des 2-Hydroxy-guai-azulens (VI), gelöst in Deuteriochloroform (A) und (als IX) in Trifluoressigsäure (B)

Interner Standard: Tetramethylsilan. Aufgenommen auf einem Spektrometer VARIAN A 60

Tabelle 5. Protonenresonanz-Spektren der neutralen Verbindungen
Chemische Verschiebungen δ in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan

		Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	i-Pr ₇	H ₈
Guaj-azulen (vgl. auch [12]) ^{e)}		2,63	7,59	7,18	2,78	6,94	7,37	1,32 3,04	8,17
2-Hydroxy-guai-azulens									
Keto-Form	VI ^{e)}	1,74 ^{b)}	–	2,88 ^{a)}	2,00 ^{b)}	6,25	6,08	1,15 2,57	6,51
	VI ^{f)}	1,72 ^{b)}	–	?	2,05 ^{b)}	6,51	6,27	1,19	6,70
Enol-Form	VI ^{f)}	2,40 ^{b)}	–	?	2,70 ^{b)}	7,00	7,18	1,35	7,90
	VI ^{g)}	2,39	–	6,64	2,69	7,00	7,18	1,31 3,07	7,88
2-Methoxy-guai-azulens ^{e)}		2,44	– ^{d)}	6,68	2,79	7,06	7,25	1,34 3,07	8,00

Tabelle 6. *Protonenresonanz-Spektren der neutralen Verbindungen*
Kopplungskonstanten J in Hz

		$J_{2,3}$	$J_{5,6}$	$J_{6,8}$	$J_{6,8}$
Guaj-azulen (vgl. auch [12]) ^{e)}		4,0	11,0	?	2,0
2-Hydroxy-guaj-azulen					
Keto-Form	VI ^{e)}	—	12,5	0,8	1,7
	VI ^{f)}	—	12,2	1,0	1,6
Enol-Form	V ^{f)}	—	?	?	1,7
	V ^{g)}	—	11,0	?	1,6
2-Methoxy-guaj-azulen ^{e)}		—	10,9	?	2,0

Tabelle 7. *Protonenresonanz-Spektren der protonierten Verbindungen*Lösungsmittel: Trifluoressigsäure. Chemische Verschiebungen δ in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan

	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	<i>i</i> -Pr ₇	H ₈
Guaj-azulenium-Kation (vgl. auch [12])	2,50	7,53	4,03 ^{a)}	3,07	8,60	8,60	1,56 3,56	8,73
2-Hydroxy-guaj-azulenium-Kation (IX)	2,19	—	3,85 ^{a)}	2,78	7,92	7,92	1,47 3,29	8,06
2-Methoxy-guaj-azulenium-Kation (XI)	2,18	— ^{d)}	3,92 ^{a)}	2,82	7,93	7,93	1,48 3,30	8,10
Guaj-azulenium-Kation:	Kopplungskonstante $J_{1,2} = 1,4$ Hz ^{c)}							

Tabelle 8. *Relative chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ der Signale in ppm*A: $\Delta\delta = \delta$ (Guaj-azulenium-Kation) – δ (2-X-guaj-azulenium-Kation); X = Hydroxy, Methoxy;
Lösungsmittel: TrifluoressigsäureB: $\Delta\delta = \delta$ (Guaj-azulen) – δ (2-Methoxy-guaj-azulen); Lösungsmittel: Deuteriochloroform
Positives Vorzeichen von $\Delta\delta$ entspricht einer Verschiebung nach höherem Feld.

		Me ₁	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	<i>i</i> -Pr ₇	H ₈
A	2-Hydroxy-guaj-azulenium-Kation	0,31	0,18	0,29	0,68	0,68	0,09 0,27	0,67
	2-Methoxy-guaj-azulenium-Kation	0,32	0,11	0,25	0,67	0,67	0,08 0,26	0,63
B	2-Methoxy-guaj-azulen	0,19	0,50	–0,01	–0,12	0,12	–0,02 –0,03	0,17

Fussnoten zu den Tabellen 5 bis 8

- a) Methylengruppe.
 b) Zuordnung unsicher.
 c) Diese Kopplungskonstante wurde aus einem Spektrum in Deuterotrifluoressigsäure ermittelt.
 d) Das Signal der Methoxy-Protonen liegt in Deuteriochloroform bei $\delta = 4,06$ ppm und in Trifluoressigsäure bei $\delta = 4,31$ ppm.
 e) Lösungsmittel: Deuteriochloroform.
 f) Lösungsmittel: Monodeutero-methanol. Diese NMR.-Daten wurden einem 60-MHz-Spektrum entnommen.
 g) Lösungsmittel: Hexadeutero-dimethylsulfoxid. Diese NMR.-Daten wurden einem 60-MHz-Spektrum entnommen. Das Proton der 2-Hydroxy-Gruppe absorbiert bei $\delta = 10,49$ ppm.

alkoholischen oder wässrigen Systemen, in welchen sämtliche Wechselwirkungen auftreten und miteinander in Konkurrenz stehen können.

NMR.-Spektren. In Fig. 1 sind die 100-MHz-NMR.-Spektren des 2-Hydroxy-guaj-azulens (V), gelöst in Deuteriochloroform (A) und in Trifluoressigsäure (B), dargestellt. Im ersten Fall liegt die Verbindung ausschliesslich in der Keto-Form VI vor, im zweiten als konjugate Säure IX. Die charakteristischen Daten sind zusammen mit jenen des Guaj-azulens und des 2-Methoxy-guaj-azulens (X) in den Tab. 5, 6 und 7 angegeben. Schliesslich zeigt der in Tab. 8 gezogene Vergleich, dass die Hydroxy-Gruppe und die Methoxy-Gruppe in den konjugaten Säuren als starke Elektronendonatoren wirken, während im neutralen System X die Donatorwirkung merklich kleiner ist.

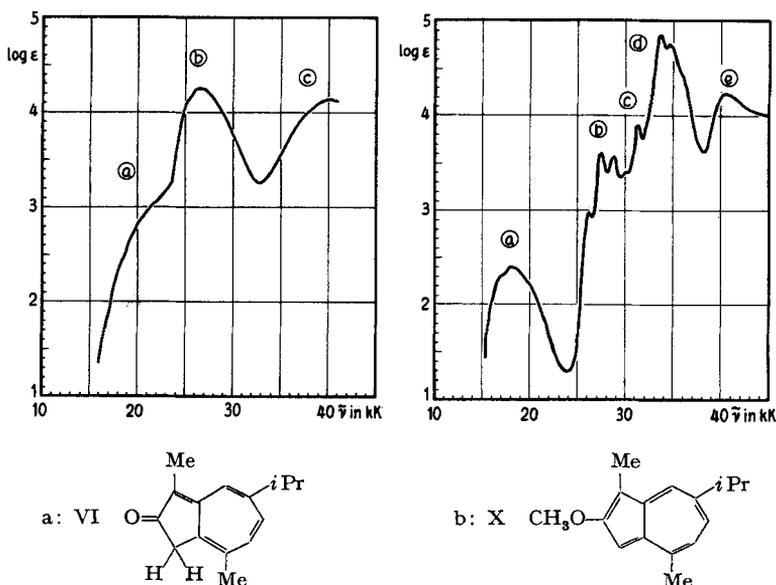


Fig. 2. Elektronenspektren der Ketoform VI des 2-Hydroxy-guaj-azulens (V) und des 2-Methoxy-guaj-azulens (X)

Lösungsmittel: a: Chloroform; b: Isooctan. Die Bezifferung der Banden ist willkürlich und bedeutet keine Zuordnung. Vgl. Tab. 9.

Elektronen-Spektren. In der Fig. 2 sind die Elektronen-Spektren des 2-Hydroxy-guaj-azulens (V) und des 2-Methoxy-guaj-azulens (X) dargestellt. (Charakteristische Grössen siehe Tab. 9). Wie weiter oben gezeigt wurde, liegt V in Chloroform vollständig in der Keto-Form VI vor, so dass Fig. 2, a dem Spektrum eines substituierten, vinylogenen Tropons IV entspricht. Das Spektrum von X (Fig. 2, b) soll als Beispiel für ein in Stellung 2 durch eine RO-Gruppe (R = H; CH₃) substituiertes Azulen dienen, da ja das Keto-enol-Gleichgewicht $V \rightleftharpoons VI$ – wie die Tab. 4 zeigt – in keinem der für die Aufnahme von Elektronen-Spektren geeigneten Lösungsmittel so weitgehend auf der Enol-Seite liegt, dass das Spektrum des Enols V im längerwelligen Teil nicht durch die intensiven Banden des Ketons VI gestört wird.

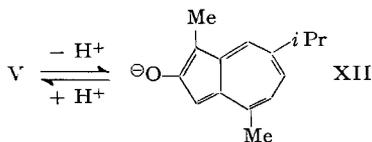
Tabelle 9. Charakteristische Daten der Elektronenspektren
E = Übergangsenergien. Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen

Bande	VI ^{a)} : Fig. 2, a			X ^{b)} : Fig. 2, b		
	$\tilde{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	<i>E</i> (eV)	ϵ	$\tilde{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	<i>E</i> (eV)	ϵ
a	(23000)	(2,85)	(2000)	18200 ^{c)}	2,26	250
b	26400	3,27	18000	(26100)	(3,24)	(1000)
				27300	3,38	3500
				28700	3,56	3400
c	40000	4,96	14000	31300	3,88	7000
d				33600	4,17	68000
				(34700)	(4,30)	(55000)
e				40800	5,06	17000

Bande	IX ^{d)} : Fig. 3, a			XI ^{d)} : Fig. 3, b			XII ^{e)} : Fig. 4		
	$\tilde{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	<i>E</i> (eV)	ϵ	$\tilde{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	<i>E</i> (eV)	ϵ	$\tilde{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	<i>E</i> (eV)	ϵ
a	25000	3,10	20000	24600	3,05	21000	(20000)	(2,48)	(600)
b	(29000)	(3,59)	(1000)	?	?	?	25700	3,19	6100
c	35400	4,39	26000	35300	4,38	25000	29000	3,59	7500
	(37000)	(4,59)	?	(37000)	(4,59)	?			
d	44000	5,45	17000	44000	5,45	17000	32800	4,07	72000
e							40500	5,02	13000

a) Lösungsmittel: Chloroform
b) Lösungsmittel: Isooctan (in Feinsprit gleiche Bandenlagen; ϵ -Werte der Banden b und d um ca. 5% erhöht).
c) Nicht aufgelöste Feinstruktur
d) Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure
e) Lösungsmittel: 1N Natronlauge

In Medien hoher Protonenaktivität (z. B. 60-proz. Schwefelsäure) werden V und X in Stellung 3 protoniert und gehen in ihre konjugaten Säuren IX bzw. XI über [5]. Die Elektronen-Spektren dieser Kationen sind in Fig. 3 dargestellt (charakteristische Grössen siehe Tab. 9). Sie entsprechen denjenigen, die man für Azulenium-Kationen erwartet, in denen die Donatoreigenschaften der Doppelbindung in Stellung 1, 2 durch eine Hydroxy- oder Methoxy-Gruppe verstärkt worden sind. Schliesslich ist in Fig. 4 das Spektrum einer Lösung von V in 1N Natronlauge dargestellt, in welcher das 2-Hydroxy-guaj-azulen als Anion XII vorliegt.



Diskussion der Elektronen-Spektren. Für die in der Einleitung zur Diskussion gestellte Frage nach der Zuordnung der längstwelligsten Bande des Tropons (I) zu einem $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang ist vor allem das Spektrum der Fig. 2, a von Interesse, welches demjenigen eines vinylogenen Tropons IV entspricht. Sowohl der allgemeine Habitus als auch Lage und Intensität der einzelnen Banden stimmen ausgezeichnet

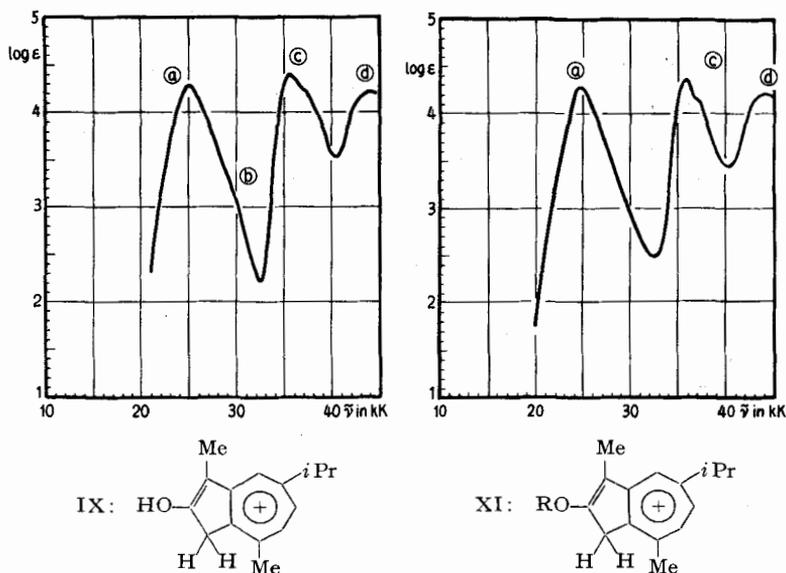


Fig. 3. Elektronenspektren des 2-Hydroxy-guai-azulens (V) und des 2-Methoxy-guai-azulens (X), gelöst in 60-proz. Schwefelsäure. In diesem Medium liegen V und X in der Form ihrer konjugaten Säuren IX bzw. XI vor.

Die Bezifferung der Banden ist willkürlich und bedeutet keine Zuordnung. Vgl. Tab. 9.

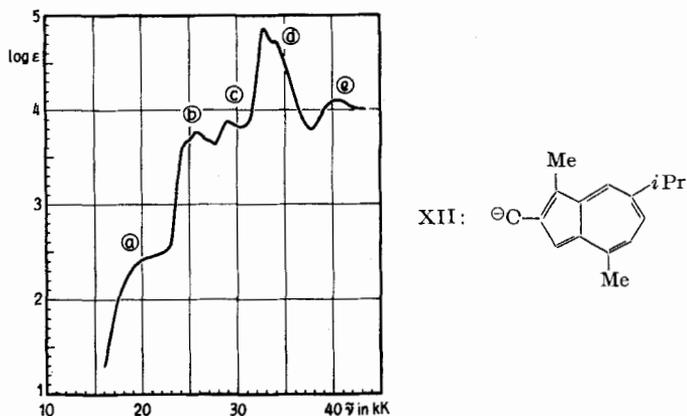


Fig. 4. Elektronenspektrum des 2-Hydroxy-guai-azulens (V), gelöst in 1N Natronlauge. In diesem Medium liegt V in Form des Anions XII vor.

Die Bezifferung der Banden ist willkürlich und bedeutet keine Zuordnung. Vgl. Tab. 9.

mit den theoretischen Voraussagen überein, die man nach dem im Anhang beschriebenen Verfahren und gestützt auf die Ergebnisse für I, II und III herleiten kann (s. die Gegenüberstellung in Tab. 10 und Fig. 5). Dies deutet bereits darauf hin, dass man sämtliche im Spektrum von VI beobachtbaren Banden zwanglos als $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge deuten darf.

Tabelle 10. *Elektronenspektrum eines vinylogenen Tropons: Vergleich der gefundenen und theoretischen Werte*

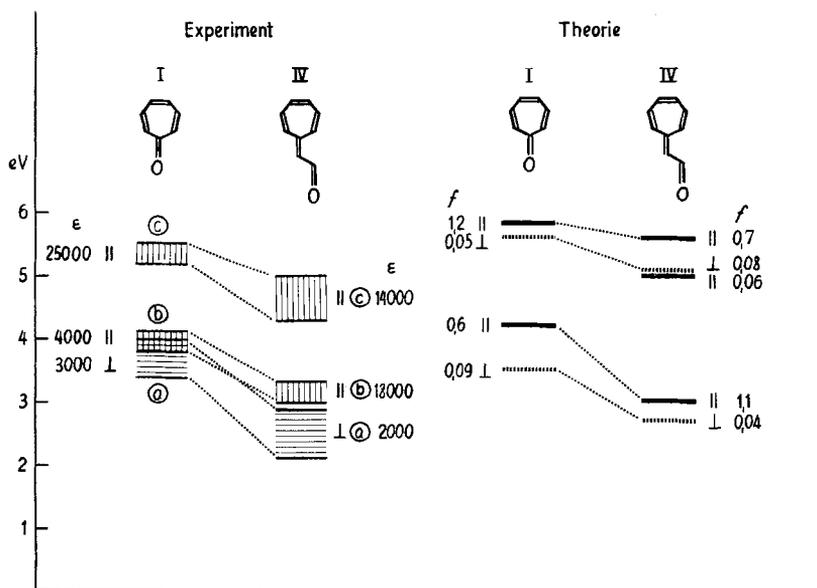
Gefundene Werte: Spektrum von VI (vgl. Fig. 2, a und Tab. 9); theoretische Werte, siehe Anhang

Bande	Spektrum von VI			Theorie (System IV)		
	Bandenlage E in eV Anstieg	Maximum	ϵ	E in eV	Pol. a)	$f^b)$
a	2,1	2,9	2000	2,7	\perp	0,04
b	3,0	3,3	18000	3,0	//	1,1
c	4,5 (?) ^{c)}	5,0	14000	5,1	//, \perp	0,06; 0,08
				5,6	//	0,7

a) Polarisationsrichtung relativ zur zweizähligen Achse des «gestreckten Systems». Siehe theoretischer Anhang.

b) f = Oszillatorstärke.

c) Schlecht erkennbar, da eventuell weitere schwache Banden vorgelagert sind (vgl. die Ergebnisse der Theorie).

Fig. 5. *Vergleich der experimentellen und theoretisch berechneten Lage der elektronisch angeregten Zustände im Tropon (I) und in einem vinylogenen Tropon (IV)*

Für die experimentellen Werte von IV wurden jene der Verbindung VI verwendet. Die Balkenbreite für die experimentellen Werte umfasst den Bereich vom Anstieg der Bande bis zu ihrem Maximum (Vgl. Tab. 1 und 9 sowie Fig. 2). Die den einzelnen Termen beigefügten Zahlen sind die ϵ -Werte am Maximum (Experiment), bzw. die berechneten Oszillatorstärken f (Theorie). Der $n-\pi^*$ -Übergang in I und IV wäre im Bereich der intensiven Banden a und b zu suchen, wird aber von diesen überdeckt. Die für IV unter «Experiment» angegebenen Richtungen der Übergangsmomente sind nicht gesichert.

Vergleicht man das Spektrum von VI mit jenem des Tropons (I) (Tab. 1), so fällt auf, dass die längstwellige Bande a im vinylogenen System VI um rund 1,2 eV nach längeren Wellenlängen verschoben worden ist (s. Tab. 11). Die Verschiebung der

Bande **b** beträgt hingegen nur 0,8 eV, wobei angenommen wurde, dass man die beiden mit **b** bezeichneten Übergänge einander zuordnen darf. Das Anwachsen der Intensität der Bande **b** – gemessen durch den Extinktionskoeffizienten $\epsilon \approx 4000$ in I und $\epsilon = 18000$ in VI – entspricht dem, was man für diese längspolarisierte Bande voraussagt. Dies geht eindeutig aus dem Vergleich des gefundenen Verhältnisses $\epsilon(\text{VI})/\epsilon(\text{I}) = 4,5$ mit dem berechneten $\epsilon(\text{IV})/\epsilon(\text{I}) = 1,9$ hervor (Tab. 11). Eine Zuordnung von **b** im Spektrum von VI zu **c** im Spektrum von I ist wenig wahrscheinlich, da dies eine Abnahme der Intensität einer längs polarisierten Bande bei Verlängerung des Systems bedeuten würde (I: $\epsilon(\text{c}) = 25000$; VI $\epsilon(\text{b}) = 18000$). Ausserdem wäre die mit einer solchen Zuordnung verknüpfte bathochrome Verschiebung von 2,2 eV wesentlich grösser als üblicherweise für «vinylloge» Verschiebungen beobachtet wird. Da es sich somit bei der Bande **b** in I und VI ohne Zweifel um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang handelt, ergibt sich, dass bei der Zwischenschaltung einer Doppelbindung in das System I die längstwellige Bande **a** stärker nach langen Wellenlängen verschoben wird als der ihr folgende $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang. Es muss sich demnach auch bei dieser Bande **a** um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang handeln, da ja $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge bei der Vergrößerung des π -Systems geringere bathochrome Verschiebungen erleiden als der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang. Daraus, und aus der Tatsache, dass ein einziger Parametersatz die spektroskopischen Daten für I, II, III und VI zwanglos wiedergibt, kann gefolgert werden, dass auch im Tropon die erste Bande **a** einem $\pi \rightarrow \pi^*$ und nicht einem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet werden darf.

Tabelle 11. Vergleich der gefundenen und berechneten Verschiebungen und Intensitätsänderungen beim Übergang vom Tropon (I) zum vinyllogen Tropon IV bzw. VI

Bande	Beobachtete Verschiebungen ^{a)} $\Delta E_{\text{exp.}}$ in eV		Berechnete Verschiebungen ^{a)} $\Delta E_{\text{theor.}}$ in eV	Verhältnis $\epsilon(\text{VI})/\epsilon(\text{I})$ ^{b)}	Verhältnis $f(\text{IV})/f(\text{I})$ ^{c)}
	Anstieg	Maximum			
a	-1,3	-1,1	-1,3	0,7	0,4
b	-0,8	-0,8	-1,2	4,5	1,9
c	-0,7 (?)	-0,5	-0,2	0,5	0,6

a) $\Delta E_{\text{exp.}} = E(\text{VI}) - E(\text{I})$ für Anstieg bzw. Maximum der entsprechenden Banden im Spektrum von I (Tab. 1) und von VI (Tab. 9, Fig. 2, a und 5). Die theoretischen Werte entstammen den Tab. 1 und 10.

b) Verhältnis der ϵ -Werte für VI und I. Siehe Tab. 1 und 10.

c) Verhältnis der Oszillatorstärken, berechnet für IV und I. (Siehe Tab. 1 und Tab. 10, sowie den theoretischen Anhang.)

Diese zusätzliche Bestätigung der seinerzeit getroffenen Zuordnung der Banden im Spektrum des Tropons ist deshalb von Interesse, weil Ergebnisse, die von HOSOYA, NAGAKURA & TANAKA erhalten worden sind [13], eher mit der Annahme übereinstimmen, dass die erste breite Bande des Tropons nur einem quer polarisierten Übergang entspricht. Im Gegensatz dazu haben Untersuchungen von TANIZAKI und Mitarbeitern [14] an gereckten Polyäthylenfolien, in welchen Tropon gelöst worden war, die von uns vorgeschlagene Zuordnung bestätigt. Die im Anschluss daran durch YAMAGUCHI, AZUMI, AMAKO und AZUMI [15] durchgeführten theoretischen Berechnungen lieferten, analog zu den früher [1] und in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten, eine

Erklärung dieses Sachverhaltes, indem die beiden der längstwelligeren Bande von I entsprechenden Übergänge als vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Typus gedeutet werden. Wie gezeigt, weisen auch die hier angeführten Messungen und ihre modellmässige Beschreibung in dieser Richtung²⁾.

Für die restlichen Systeme IX, X, XI und XII (vgl. Fig. 2 und 3) sind nach dem im Anhang angegebenen Verfahren die Lage und die Intensität der Absorptionsbanden, welche den längstwelligeren sechs Übergängen entsprechen, berechnet worden (Tab. 12). Der Vergleich mit dem Experiment (Fig. 2 und 3) zeigt, dass in allen Fällen eine durchaus befriedigende Deutung der Elektronen-Spektren erzielt wurde.

Tabelle 12. *Ergebnisse der Berechnungen nach dem vereinfachten Konfigurationswechselwirkungsverfahren*

E_j = Energie (in eV) der elektronisch angeregten Zustände Ψ_j , relativ zu $E_0 = 0$ des Grundzustands Ψ_0

(f_j = Oszillatorstärke des Überganges $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$; Pol. = Polarisationsrichtungen parallel (//), bzw. senkrecht (⊥) zur zweizähligen Achse der Systeme A bzw. B)

	A: X = O VI			A: X = OR IX, XI			B: X = OR V, X			B: X = O [⊖] XII		
	E_j	f_j	Pol.	E_j	f_j	Pol.	E_j	f_j	Pol.	E_j	f_j	Pol.
1	2,70	0,04	⊥	2,73	0,96	//	2,55	0,02	⊥	2,39	0,01	⊥
2	3,03	1,09	//	3,19	0,06	⊥	2,79	0,92	//	2,98	0,91	//
3	5,10	0,06	//	5,11	0,08	//	3,03	0,26	⊥	3,60	0,36	⊥
4	5,14	0,08	⊥	5,23	0,15	⊥	4,00	1,54	//	4,16	1,41	//
5	5,64	0,66	//	6,04	1,03	//	4,95	0,12	//	5,51	0,23	//
6	5,88	0,47	⊥	6,19	0,38	⊥	5,36	0,23	⊥	6,05	0,04	⊥
7	6,48	0,44	//				5,94	0,00	//	6,37	0,11	⊥
8							6,19	0,003	⊥	6,56	0,001	//

Experimenteller Teil

Belichtungsreaktionen. Die Belichtungen wurden mit einer Tauchlampe (Typ Q 81 der QUARZ-LAMPENGESELLSCHAFT HANAU) durchgeführt. Diese Quecksilber-Hochdrucklampe kann wegen ihrer hohen Liniendichte als kontinuierlicher UV.-Strahler betrachtet werden. Bei einer gesamten Strahlungsleistung von ca. 17 Watt entfallen auf die Hauptlinie bei 366 nm ca. 3 Watt³⁾. Für die Reaktion wurde die Lampe in ein Gefäss eingetaucht, das ca. 150 ml der Reaktionslösung enthielt. Um dieselbe von Sauerstoff zu befreien und zugleich zu rühren, wurde durch eine Fritte Stickstoff eingeleitet, der vorher durch eine Vanadatlösung [17] von letzten Spuren Sauerstoff befreit worden war. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde durch den Kühlmantel der Tauchlampe auf 20° gehalten.

2-Hydroxy-guaj-azulen (V). 500 mg Kaliumsalz der Guaj-azulen-2-sulfonsäure (VIII) [5] [6], in 150 ml 40-proz. wässriger Schwefelsäure gelöst, wurden eine Stunde belichtet. Anschliessend wurde die Lösung mit 800 ml Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und an saurem Aluminiumoxid der Aktivität

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit ist von HOSOYA & NAGAKURA eine Arbeit erschienen [16], in welcher die erwähnte, von ihnen getroffene Zuordnung eines einzigen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zur ersten Bande des Tropons zusätzlich gestützt wird. Wir werden auf diese Arbeit im Zusammenhang mit einer weiteren Untersuchung troponähnlicher Systeme zurückkommen.

³⁾ Angaben dem Prospekt «UV.-Strahlen für Industrie und Laboratorium» der QUARZLAMPENGESELLSCHAFT HANAU entnommen.

IV mit Äther chromatographiert, wobei 160 mg (50% d. Th.) rohes 2-Hydroxy-guaj-azulen (V) erhalten wurden. Aus Äther/Petroläther matt-rote bis rotbraune Kristalle vom Smp. 143–145° (unkorr.).
 $C_{15}H_{18}O$ Ber. C 84,07 H 8,47% Gef. C 84,04 H 8,51%

Auf Grund des NMR.-Spektrums in Deuteriochloroform (s. Fig. 1 A) geht hervor, dass in diesem Milieu das 2-Hydroxy-guaj-azulen (V) in der Keto-Form VI vorliegt. Dies wird durch das IR.-

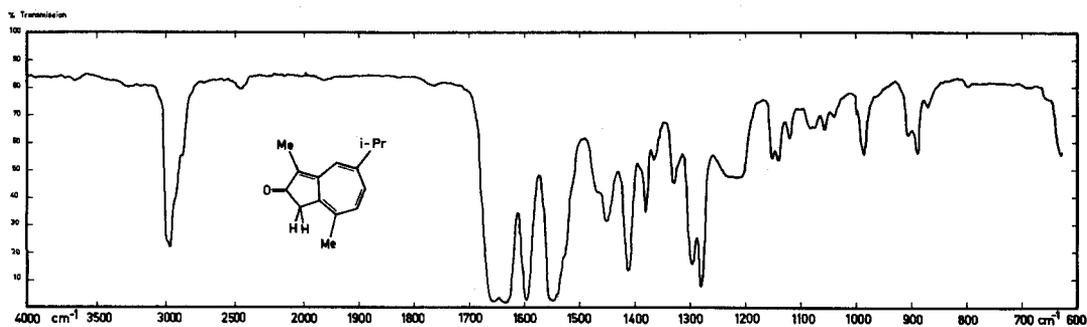


Fig. 6. IR.-Spektrum des 2-Hydroxy-guaj-azulens (V), gelöst in Chloroform. In diesem Lösungsmittel liegt nur die Ketoform VI vor

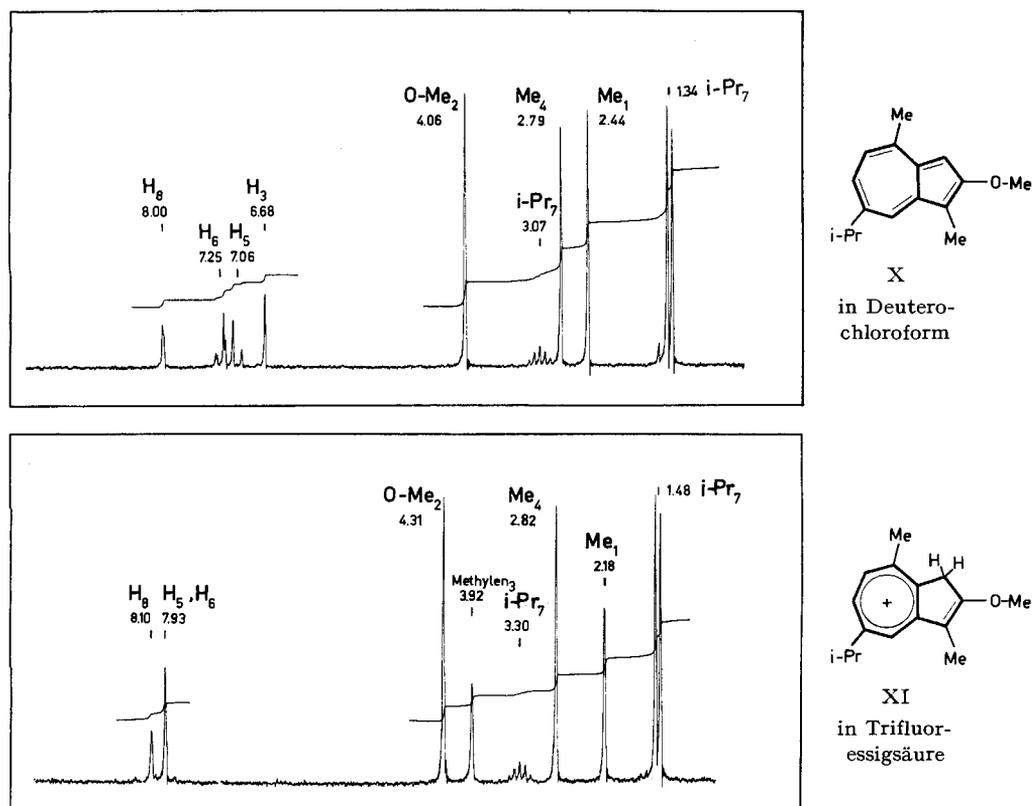


Fig. 7. Protonenresonanzspektrum des 2-Methoxy-guaj-azulens (X), gelöst in Deuteriochloroform und in Trifluoressigsäure, in welcher es als konjugate Säure XI vorliegt.

Spektrum bestätigt (s. Fig. 6). Im Gebiet der OH-Streckfrequenz fehlt jegliche Absorption. Dafür findet man bei 1655, 1635, 1596 und 1548 cm^{-1} sehr intensive Banden, die den C=O- und C=C-Streckschwingungen entsprechen. Ferner treten bei 1412, 1297 und 1280 cm^{-1} drei scharfe Banden auf, die beim Guaj-azulen fehlen oder sehr viel schwächer sind. Eine Absorption bei 1412 cm^{-1} kann Deformationsschwingungen der zur Keton-Gruppe benachbarten Methylen-Gruppe ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$) zugeordnet werden, und Banden bei 1297 und 1280 cm^{-1} entsprechen Deformations- und Streckschwingungen der Gruppierung $-\text{C}-\text{CO}-\text{C}-$.

2-Methoxy-guaj-azulen (X). 703 mg Kaliumsalz der Guaj-azulen-2-sulfonsäure (VIII) [5] [6] wurden in 160 ml eines Schwefelsäure-Methanol-Gemisches mit 60 Gewichtsproz. Methanol gelöst und während $1\frac{1}{2}$ Std. belichtet. Anschliessend wurden zur Reaktionslösung 2 l Wasser gefügt, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug neutral gewaschen. Trocknen und Eindampfen ergaben 500 mg eines dunklen, zähflüssigen Produkts. Daraus konnten durch Chromatographieren an neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe IV mit Hexan 180 mg (38% d. Th.) 2-Methoxy-guaj-azulen (X) in Form eines violetten Öls erhalten werden. Zweimaliges Umkristallisieren aus 90-proz. wässrigem Methanol bei -60° ergab 120 mg violetter Kristalle mit Smp. 26° (unkorr.). NMR.-Spektren in Deuteriochloroform bzw. Trifluoressigsäure s. Fig. 7.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 83,16 H 8,83% Gef. C 83,18 H 9,04%

Theoretischer Anhang

Die in der Diskussion verwendeten theoretischen Grössen (siehe Tab. 12) wurden nach einem früher beschriebenen [3] vereinfachten Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI-Verfahren) vom PARISER-PARR-POPLE Typus [4] berechnet. Als Basisfunktionen wurden neben der Grundkonfiguration jene neun Singulettkonfigurationen $\psi_I^{-1}\psi_J$ verwendet, die sich aus den drei obersten bindenden ($I = 3, 2, 1$) und den drei untersten antibindenden ($J = -1, -2, -3$) HMO's

$$\psi_I = \sum_{\mu} c_{I\mu} \phi_{\mu}$$

der isokonjugierten Systeme A und B ($X = \text{C}$) bilden lassen. (Der Versuch, die Heteroatome $X \neq \text{C}$ bereits auf diesem Niveau zu berücksichtigen, führt zu weniger befriedigenden Ergebnissen, da die im CI-Verfahren verwendeten Parameter anhand isokonjugierter Basisfunktionen geeicht wurden.)

Folgende Parameter wurden im CI-Verfahren verwendet:

a) Integrale $\langle \phi_{\mu} | \mathbf{H}^{\text{core}} | \phi_{\nu} \rangle = H_{\mu\nu}$.

$H_{\mu\mu} = \alpha$ für alle sp^2 Kohlenstoffzentren μ ,
 $= \alpha + \Delta\alpha$ für die heteroatomaren Zentren X;

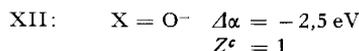
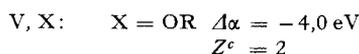
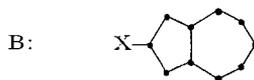
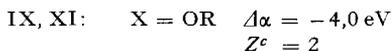
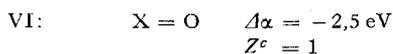
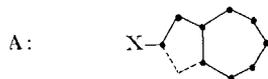
$H_{\mu\nu} = 2,04 p_{\mu\nu}^2 - 4,54 p_{\mu\nu} - 0,23$ eV für gebundene Zentren μ, ν
 ($p_{\mu\nu}$ = HMO-Bindungsordnung);
 $= 0$ für nicht gebundene Zentren.

b) Zweizentrenintegrale $\left\langle \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(2) \right\rangle = \gamma_{\mu\nu}$.

$\gamma_{\mu\mu} = 7,44$ eV für alle Zentren μ , inklusive die heteroatomaren Zentren.

$\gamma_{\mu\nu} = 1,23$ eV für alle gebundenen Paare von Zentren μ, ν ;
 $= 0$ für nicht gebundene Paare von Zentren.

Folgende Werte wurden für die Korrekturen $\Delta\alpha$ eingesetzt (Z^c = «core»-Ladung):



Der Wert $\Delta\alpha = -2,5$ eV, der für das Sauerstoffzentrum in VI eingesetzt wurde, ist derjenige Betrag, der bei der Berechnung der Bandenlagen und Intensitäten in den Elektronen-Spektren von I, II und III die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ergab. Änderungen von $\gamma_{\mu\mu}$ am Sauerstoffatom wurden nicht berücksichtigt, ebensowenig wie diejenigen von $\gamma_{\mu\nu}$ für die C–O- bzw. C=O-Bindungen.

In Anbetracht der oben eingeführten Vereinfachung ist unser Modell gegen Deformationen, die zu anderen ebenen Konformationen führen, unempfindlich. Dies bedingt, dass die CI-Matrix für A entsprechend dem Symmetrieverhalten des gestreckten Systems A' faktorisiert.



Die im Text als parallel (//) oder senkrecht (\perp) bezeichneten Übergänge beziehen sich streng genommen auf die Geometrie von A', dürften aber weitgehend auch für die von A Gültigkeit besitzen.

Den Einfluss der Alkylgruppen auf die Lage der Absorptionsbanden des Spektrums von VI kann man in erster Näherung anhand der Änderung Δq_μ abschätzen, welche die Ladungsordnungen q_μ bei der elektronischen Anregung erleiden. Ist q_μ^* die Ladungsordnung im angeregten Zustand, q_μ jene des Grundzustandes, so ergibt sich für die Störung $\delta\Delta E$ der Übergangsenergie ΔE :

$$\delta\Delta E = \sum_{\mu} (q_{\mu}^* - q_{\mu}) \delta\alpha_{\mu},$$

wobei die Summe über alle alkylsubstituierten Zentren zu nehmen ist. Für den Störungsparameter wurde $\delta\alpha_{\mu} = 0,5$ eV, entsprechend $\delta\alpha_{\mu} \approx -0,2\beta$, gewählt. Es zeigt sich, dass dadurch für alle Banden, die Übergängen zu Ψ_j mit $j = 1$ bis 5 entsprechen, geringe Verschiebungen nach höheren Energien erzeugt werden (ca. 0,1 eV), wodurch die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten innerhalb der Fehlergrenzen nicht beeinflusst wird.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ferner danken wir der Firma J. R. GEIGY AG. in Basel für ihre Unterstützung.

SUMMARY

Irradiation of guaj-azulene-2-sulfonic acid (VII) in 40 percent aqueous or methanolic sulfuric acid with light of 370 nm wave-length yields 2-hydroxy-guaj-azulene (V) or 2-methoxy-guaj-azulene (X) respectively. The former compound (V) exhibits a

