

### 63. Die optische Aktivität von chiralen Dienen, Enonen und $\alpha$ -Diketonen

von W. Hug und G. Wagnière

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. I. 71)

*Summary.* The ground state and excited states of butadiene, acrolein and glyoxal are calculated by the SCF-CNDO-CI method. The gauche conformers of these molecules, obtained by a twist about the formal C—C single bond, have served as models for the study of the optical activity of dienes,  $\alpha, \beta$ -unsaturated ketones and  $\alpha$ - and  $\beta$ -diketones. An analysis of the molecular orbitals of the ground state and of excited states leads to the conclusion that the sign of a *Cotton* effect is determined primarily by the nodal properties and the helicity of the ground and excited state orbitals [20]. In cyclopentenones the longest wavelength *Cotton* effect does not obey the rule deduced from the twisted acrolein model. This apparent anomaly is explained on the basis of the altered nodal properties of cyclopentenones as compared to cyclohexenones. Concerning diones, the comparison of experimental CD. and UV. spectra with the calculated data allows the assignment of the five lowest *Cotton* effects of camphor quinone. It is found that  $\alpha$ -diketones have only two singlet-singlet transitions in the region from 500 nm to 250 nm. In contrast, the next strong UV. absorption between 220 nm and 190 nm consists of three distinct electronic transitions, the nature of which is discussed. These findings are correlated with the previously calculated [8] symmetry properties and ordering of the energy levels of the ground state and excited states of planar *trans* and *cis* glyoxal. From these results the most likely conformations of a number of  $\alpha$ -diketons are derived.

**Einleitung.** - Aus dem Vorzeichen und der Grössenordnung des *Cotton*-Effektes lassen sich weitreichende Schlüsse bezüglich der Struktur chiraler Molekeln ziehen. Die bisher bekannten Regeln sind auf Grund eines grossen Tatsachenmaterials empirisch gefunden worden und lassen sich mit Hilfe der Quantenmechanik erklären. Bisher sind jedoch die meisten Berechnungen vom Ansatz her auf spezifische Molekeltypen beschränkt und gestatten keine sicheren Aussagen über wesentlich anders strukturierte Systeme oder über höhere *Cotton*-Effekte des gleichen Systems. Als ein klassisches Beispiel finden wir die asymmetrischen gesättigten Ketone. Eine Deutung des langwelligsten *Cotton*-Effektes geschieht nach wohlbekanntem Sektorenregeln [1]. Die Anwendbarkeit dieser Sektorenregeln wird jedoch fraglich im Fall einer starken Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und einer Doppelbindung. Es erscheint sinnvoll, chirale  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone nicht nur vom Standpunkt der isolierten Carbonylgruppe aus zu betrachten, sondern auch vom Gesichtspunkt des chiralen Diens. Ähnliche Überlegungen gelten auch für  $\alpha$ -Diketone, wo die beiden Carbonylgruppen ebenfalls zu *einem* Chromophor verschmelzen.

Die bisherigen Untersuchungen über chirale Diene, Enone und  $\alpha$ -Diketone (Ergebnisse s. Tabelle 1) haben folgendes gezeigt:

a) Die Verdrehung des Diensystems hat sich in cisoiden Dienen wie 2,4-Cholestadien oder in transoiden Dienen wie 3,5-Cholestadien als das für den langwelligsten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -*Cotton*-Effekt entscheidende Asymmetrieelement erwiesen. Es überwiegt meistens den Einfluss benachbarter Asymmetriezentren. Das Vorzeichen dieses *Cotton*-

Effektes wird durch den Schraubungssinn des Diens bestimmt [2]. *Charney* [3] hat anhand eines einfachen HMO-Modells, welches nur die Doppelbindungselektronen berücksichtigt, eine mit dem Experiment übereinstimmende Vorzeichenregel für diesen *Cotton*-Effekt herleiten können. Dagegen führt eine umfangreichere Berechnung von *Gould & Hoffmann* [4] zu abweichenden Resultaten.

b) Die für chirale Diene gültigen Vorzeichenregeln sind ebenfalls auf die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -*Cotton*-Effekte in nicht-ebenen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen anwendbar [5]. Ausgehend von der Oktantenregel haben *Whalley* [6] und *Snatzke* [7] andererseits auch eine allgemeine Beziehung zwischen dem Vorzeichen des langwelligeren  $n \rightarrow \pi^*$ -*Cotton*-Effektes und dem Schraubungssinn des Chromophors gefunden. *Snatzke* hat gezeigt, dass benachbarte Substituenten eine untergeordnete Rolle spielen.

c) Das bisherige experimentelle Material über nichtenolisierbare  $\alpha$ -Diketone ist nicht sehr umfangreich. Insbesondere fehlen oft eindeutige Hinweise auf den Schraubungssinn des Chromophors. In einer ersten theoretischen Arbeit haben wir am Modell einer chiralen Glyoxalmolekel die Rotationsstärke der beiden langwelligsten  $n \rightarrow \pi^*$ -*Cotton*-Effekte berechnet [8].

Tabelle 1. Die Vorzeichen der gemessenen und berechneten *Cotton*-Effekte des rechtshändigen Chromophorensystems von Butadien, Acrolein und Glyoxal (1 = langwelligster *Cotton*-Effekt)

Chromophor (rechtshändig)		<i>Cotton</i> -Effekte		
		1	2	3
Butadien	<i>trans</i>	+	–	
	<i>cis</i>	+	–	
Acrolein	<i>trans</i>	–	+	
	<i>cis</i>	+	+	
Glyoxal	<i>trans</i>	–	+	+
	<i>cis</i>	+	–	+

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die optische Aktivität von Dienen, Enonen und  $\alpha$ -Diketonen in einem einheitlichen theoretischen Rahmen möglichst quantitativ zu untersuchen. Es werden die Rotationsstärken aller im nahen UV.-Gebiet erscheinenden *Cotton*-Effekte berechnet. *Substituenteneffekte werden vernachlässigt*, und als chirale Modelle dienen uns die aus der Ebene verdrehten Molekeln Butadien, Acrolein und Glyoxal. Die Wellenfunktionen werden nach dem semiempirischen SCF-CNDO-

Tabelle 2. Die verwendeten CNDO-Parameter [38]

Die Zweizentren-Rumpfintegrale wurden nach *Wratten* [37] bestimmt, wobei wir die  $\pi$ - $\pi$  Überlappung in lokalen Koordinaten auf 70% reduziert haben. Die Berechnung der Mehrzentren- $\gamma$ -Integrale wird an anderer Stelle [38] besprochen. Als Orbitalexponenten haben wir Standard-*Slater*-Exponenten verwendet, für Wasserstoff 1,2

	Einzentren- $\gamma$ -Integrale	Rumpfintegrale		
		1 s	2 s	2 p
H	12,848	13,595		
C	10,207		19,965	10,909
O	13,625		33,181	16,159

Verfahren [9] ermittelt, welches alle Valenzelektronen berücksichtigt. Unsere Parameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Resultate werden, wo immer möglich, mit dem Experiment verglichen.

**Die Berechnung der Rotationsstärke.** – Quantenmechanisch findet man für die Rotationsstärke  $R_{i \rightarrow j}$  eines Übergangs von einem Zustand  $i$  in einen Zustand  $j$  den Ausdruck [10]

$$(E_j - E_i) \cdot R_{i \rightarrow j} = - \frac{e^2 \hbar^3}{2m^2 c} \langle i | \nabla | j \rangle \langle j | \mathbf{r} \times \nabla | i \rangle$$

Das elektrische Übergangsmoment  $\mathbf{r}$  wird hier in der Impulsform berechnet. Über Vor- und Nachteile einer Verwendung des Impulsoperators anstelle des Ortsoperators bei der Berechnung von Übergangsmomenten und Rotationsstärken liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor [11] [12]. Wir weisen vor allem darauf hin, dass sich bei der Verwendung des Impulsoperators Fehler in der gegenseitigen Lage des elektrischen Übergangsmomentes  $\mathbf{r}$  und des magnetischen Übergangsmomentes  $\mathbf{m}$  eher kompensieren als bei der Verwendung des Ortsoperators. Im ersten Fall sind die Integrale zwischen atomaren Basisfunktionen für  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{m}$  von ähnlicher Form [8]. Wert und Vorzeichen von  $R$  hängen vom Winkel zwischen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{m}$  ab. Die Rotationsstärke  $R$  wechselt das Vorzeichen bei einem Übergang dieses Winkels von  $> 90^\circ$  zu  $< 90^\circ$ . Die Abweichung von  $90^\circ$  beträgt oft nur wenige Grad. Aus einer Berechnung mit semiempirischen Methoden wird die absolute Lage von  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{m}$  nur angenähert erhalten. Die Ermittlung von  $\mathbf{r}$  in der Impulsform gewährleistet jedoch einen bestmöglichen Wert für das Skalarprodukt der beiden Vektoren.

Die Aufteilung von  $R$  in atomare Beiträge, einschliesslich ihrer numerischen Auswertung, haben wir an anderer Stelle bereits besprochen [8]. Als atomare Basis dienen die  $1s$ -Slater-Orbitale des Wasserstoffs und die  $2s, 2p$ -Slater-Orbitale der Hauptatome. Betreffend die  $2s$ -Slater-Orbitale ist zu bemerken, dass sich das Fehlen eines radialen Knotens auf die entsprechenden Einzentrenintegrale des Impulsoperators wesentlich auswirkt. Die Werte solcher Integrale liegen um etwa 40% unter dem Betrag, den man bei Verwendung orthogonalisierter  $2s$ -Funktionen erhält. Wir haben im folgenden für die Berechnung dieser Integrale orthogonalisierte  $2s$ -Funktionen verwendet.

Die Übergangsmomente zwischen den SCF-CNDO-Molekelorbitalen lassen sich im wesentlichen auf drei Wegen ermitteln:

- a) Verwendung der unter Vernachlässigung der Überlappung normierten MO; Vernachlässigung der Zweizentrenintegrale.
- b) Umnormierung der MO unter Berücksichtigung der Überlappung; Berücksichtigung aller Zweizentrenintegrale.
- c) Verwendung der MO wie unter a) aber unter Berücksichtigung aller Zweizentrenintegrale.

Proberechnungen erwiesen, dass der Weg a) nicht zu befriedigenden Resultaten führt. Der Weg b) erfordert einen erheblichen zusätzlichen Rechenaufwand. Die unter c) ermittelten Vorzeichen für die Rotationsstärken stimmen im allgemeinen mit den unter b) erhaltenen überein; der Betrag der Rotationsstärken weicht um etwa 20% davon ab, was aber die möglichen physikalischen Schlussfolgerungen nicht

wesentlich beeinflusst. Wir haben hier den vielleicht weniger konsequent mathematischen, aber praktischeren Weg c) verfolgt.

Es ist im allgemeinen unmöglich, mit einer einzigen aus Grundzustands-MO bestehenden Konfigurationsfunktion einen angeregten Zustand befriedigend zu beschreiben. Bei der Berechnung von Rotationsstärken kommt der Konfigurationswechselwirkung ausschlaggebende Bedeutung zu [8] [13]. Zur Ermittlung der Energie und Wellenfunktionen der hier betrachteten Molekeln wurden bis zu 120 einfach angeregte Konfigurationen berücksichtigt. Für die Übergangsmomente selbst wurden alle Konfigurationen einbezogen, welche zu einem der im folgenden betrachteten Singulett-Zustände mindestens 1% beitragen.

Allen Rechnungen haben wir die in Fig. 1 angegebenen standardisierten Bindungslängen und Winkel zugrunde gelegt.

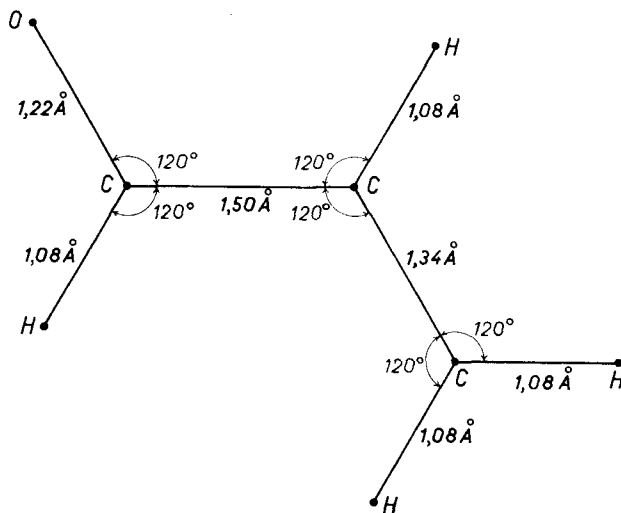


Fig. 1. Verwendete standardisierte Bindungslängen und Bindungswinkel von Acrolein  
Die Geometrien von Butadien und Glyoxal ergeben sich durch den Austausch von Carbonyl- und Vinylgruppe

Der quantitative Vergleich theoretischer Werte für Dipolstärke  $D$  und Rotationsstärke  $R$  mit experimentellen Ergebnissen ist nicht immer einfach. Vernachlässigt man Lösungsmiteleinflüsse, so lassen sich  $D$  und  $R$  auf die übliche Weise aus UV- und CD.-Spektren bestimmen [14]. Oft sind aber für organische Molekeln nur der Maximalwert der Extinktion einer Bande ( $\epsilon_{max}$ ) oder der grösste bzw. kleinste Wert für die Absorptionsdifferenz von links bzw. rechts zirkularpolarisiertem Licht ( $|\Delta\epsilon|_{max}$  bzw.  $[\theta] = 3300 \Delta\epsilon$ ) angegeben. In vielen Fällen sind keine CD.- sondern nur ORD.-Spektren verfügbar, oder bloss die Amplitude  $a$  eines Cotton-Effektes ( $a = 0,01 \cdot ([\Phi]_{max} - [\Phi]_{min})$ ). Für die gut untersuchten  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in gesättigten Ketonen gilt näherungsweise die Beziehung [15]

$$a = 40 \cdot \Delta\epsilon_{max}$$

Bei bekannter Bandenbreite lässt sich aus  $\Delta\epsilon_{max}$ -Werten die Rotationsstärke  $R$  für eine angenommene Bandenform berechnen [16]. Wir haben aus dem Vergleich

einer grossen Zahl von  $\Delta\epsilon_{max}$ -Werten mit ausintegrierten Rotationsstärken gefunden, dass für eine Abschätzung die folgende Beziehung für Banden, die über 200 nm gefunden werden, meist gut brauchbar ist:

$$[R] \approx 3 \cdot \Delta\epsilon_{max}.$$

Die von uns in Biot-Einheiten [17] angegebenen Rotationsstärken (1 Biot =  $10^{-40}$  cgs-Einheiten) stimmen bis auf einen Faktor 1.08 mit reduzierten Rotationsstärken  $[R]$  überein [16]:

$$[R] = 1.08 \cdot 10^{40} \cdot R \text{ [cgs]}.$$

### Berechnungen an den Modellsystemen Butadien, Acrolein und Glyoxal. –

Die drei Molekeln wurden um die formale Einfachbindung aus der *trans* ( $\vartheta = 0^\circ$ ) in die *cis*-Lage ( $\vartheta = 180^\circ$ ) verdreht (Fig. 2). Fast alle für den Chemiker wichtigen Molekeln haben nicht sehr stark verdrehte Chromophore, und die meisten bekannten experimentellen Daten beziehen sich auf solche Konformationen. Wir vermuten auch, dass für schwach unplanare Chromophore unsere Wellenfunktionen besser sind als für Verdrehungswinkel nahe  $90^\circ$ . Daher richten sich unsere Untersuchungen vorwiegend auf den Bereich  $0^\circ < \vartheta < 45^\circ$  und  $135^\circ < \vartheta < 180^\circ$ . Im Fall  $\vartheta \approx 90^\circ$  werden rein geometrische Faktoren bei der Berechnung der Rotationsstärken ebenso wichtig wie die Güte der Wellenfunktion. Trotzdem haben wir hier bei Glyoxal für die kurzwelligeren Übergänge eine starke Abhängigkeit der Rotationsstärken von den verwendeten CNDO-Parametern gefunden.

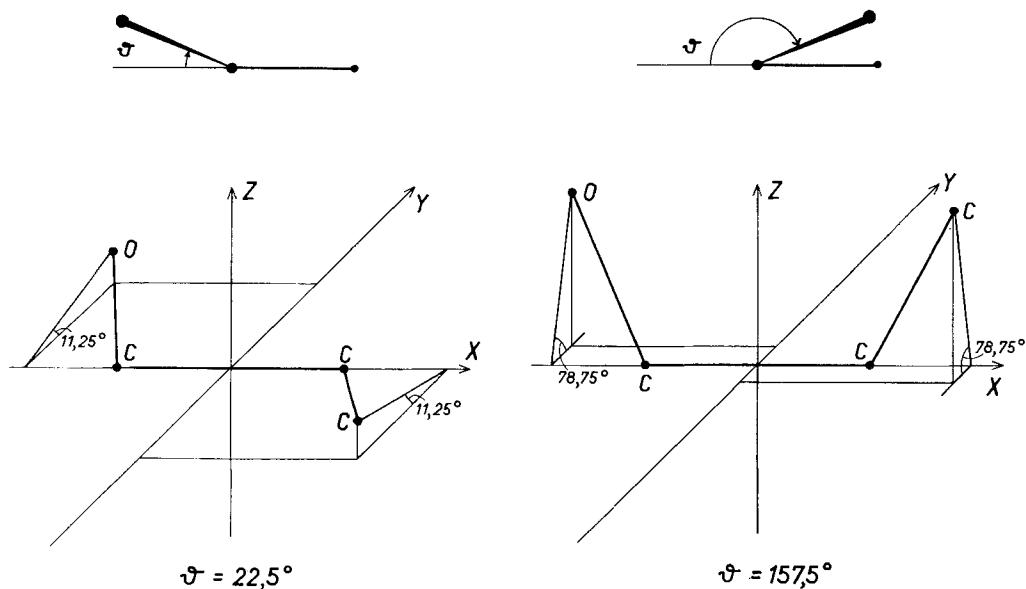


Fig. 2. Die Definition des Winkels  $\vartheta$  und die Lage der Molekeln im Koordinatensystem

Bei nicht-planarer Konformation besitzt Acrolein die Symmetrie  $C_1$ . Butadien und Glyoxal behalten als einziges Symmetrieelement eine zweizählige Achse senkrecht zur verdrehten Bindung. Eine Spiegelebene, welche die Unterscheidung von  $\pi$  und  $\sigma$

Orbitalen ermöglicht, fehlt naturgemäss bei einer chiralen Anordnung der Atome. Die im planaren Fall zweckmässige Einteilung der Elektronenübergänge nach dem Symmetrieverhalten der angeregten Zustände bezüglich einer solchen Ebene ist, streng genommen, nicht mehr zulässig. Wir haben deshalb auch die phänomenologische Bezeichnung *R* und *K* [18] für die Banden verwendet, die in der planaren Molekel  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergängen entsprechen. Bei Butadien und Glyoxal ist die Unterteilung der Singulettzustände nach dem Symmetrieverhalten bezüglich der  $C_2$ -Achse in A (symmetrisch) und B (antisymmetrisch) möglich.

a) In *Butadien* wurden die beiden langwelligsten *K*-Banden berechnet. Der Singulettzustand mit B-Symmetrie liegt für alle Winkel  $\vartheta$  am tiefsten. Er zeigt für den gewählten Verdrehungssinn eine hohe positive Rotationsstärke mit einem Maximum nahe der senkrechten Lage der beiden Teilchromophore (Fig. 3). Für *trans*-Diene ergeben unsere Rechnungen eine Absorption bei kürzeren Wellenlängen als für *cis*-Diene. Die Dipolstärke ist für *trans*-Diene höher (Tab. 3). Die experimentellen Befunde für optische Aktivität [2] und Absorptionsintensität [19] stimmen mit unseren Rechnungen überein.

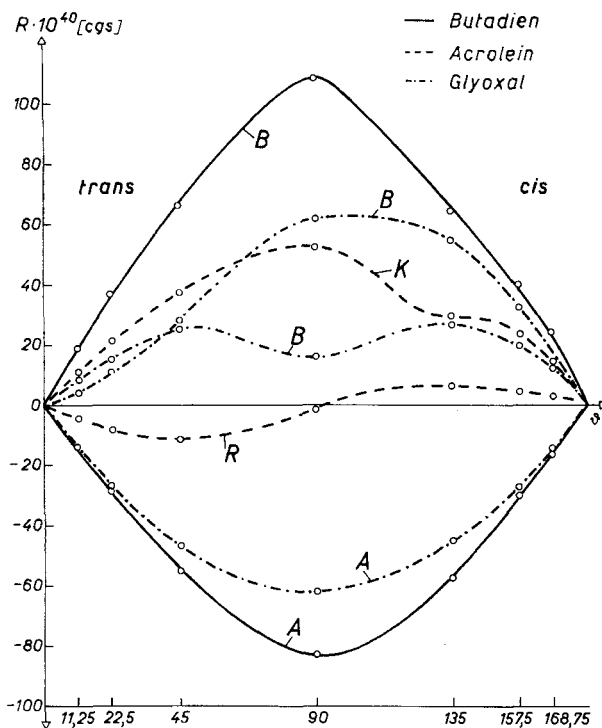


Fig. 3. Die Abhängigkeit der Rotationsstärken der berechneten Übergänge vom Verdrehungswinkel  $\vartheta$

Der nächsthöhere Singulettzustand besitzt A-Symmetrie und eine vergleichbar grosse aber negative Rotationsstärke. Aus Symmetriegründen ist der Übergang in diesen Zustand für *trans*-Diene elektrisch dipol-verboden (Tab. 4). Bei einer Ver-

drehung des Diens wird er in  $z$ -Richtung (Fig. 2) erlaubt und erreicht in *cis*-Lage eine dem B-Übergang vergleichbare Dipolstärke.

Bezüglich der Winkelabhängigkeit der Rotationsstärken stimmen unsere SCF-CI-Resultate mit denen überein, die Charney [3] mit einer einfachen HMO-Rechnung erhalten hat. Ausschlaggebend dafür ist, dass in Butadien die geometrischen Faktoren zusammen mit der Polarisationsrichtung das Vorzeichen des Cotton-Effektes der betrachteten Übergänge bestimmen [20].

Tabelle 3. Energie  $E$  (in eV), Dipolstärke  $D$  (in Debye<sup>2</sup>) und Rotationsstärke  $R$  (in  $10^{-40}$  cgs) der berechneten angeregten Singulettzustände als Funktion des Verdrehungswinkels  $\vartheta$ . ( $E$  und  $D$  für  $\vartheta = 0^\circ$  und  $\vartheta = 180^\circ$  sind gegenüber  $\vartheta = 11,25^\circ$  und  $\vartheta = 168,75^\circ$  nur wenig verändert)

$\vartheta$	Butadien						Acrolein							
	B			A			R			K				
	$E$	$D$	$R$	$E$	$D$	$R$	$E$	$D$	$R$	$E$	$D$	$R$		
11,25	6,26	21,15	+	19,00	7,81	0,077	-14,18	3,78	0,643	-	4,74	6,64	15,33	+10,94
22,5	6,30	20,61	+	36,80	7,77	0,331	-28,97	3,80	0,637	-	8,39	6,66	14,81	+21,27
45,0	6,52	18,47	+	66,52	7,68	1,43	-55,16	3,87	0,591	-	11,03	6,80	12,95	+37,12
90,0	6,97	14,81	+	108,77	7,67	5,64	-82,88	4,00	0,532	-	1,52	7,29	11,03	+52,34
135,0	6,21	10,56	+	63,78	8,01	8,50	-57,65	3,90	0,596	+	6,22	6,61	7,49	+29,52
157,5	5,84	9,23	+	40,14	8,17	8,47	-30,29	3,83	0,585	+	4,31	6,33	6,91	+23,94
168,75	5,40	9,84	+	23,18	7,76	10,20	-16,38	3,81	0,573	+	2,28	6,26	6,50	+14,64

$\vartheta$	Glyoxal											
	A			B			B					
	$E$	$D$	$R$	$E$	$D$	$R$	$E$	$D$	$R$			
11,25	2,97	1,55	-	13,59	3,96	0,001	+	4,06	7,09	11,53	+	8,65
22,5	3,02	1,48	-	26,81	3,97	0,012	+	11,17	7,14	10,96	+	15,13
45,0	3,20	1,28	-	46,92	3,99	0,084	+	28,33	7,28	7,42	+	25,76
90,0	3,73	0,725	-	62,35	3,73	0,544	+	61,42	7,56	0,44	+	16,25
135,0	3,91	0,236	-	44,81	3,13	1,24	+	54,73	7,08	4,74	+	28,10
157,5	3,87	0,081	-	27,34	2,93	1,53	+	32,91	6,80	3,79	+	22,01
168,75	3,84	0,023	-	14,75	2,88	1,64	+	16,18	6,72	3,37	+	13,76

Tabelle 4. Die Transformationseigenschaften der elektrischen Übergangsmomente  $\mathbf{r}$  und der magnetischen Übergangsmomente  $\mathbf{m}$  für Glyoxal und Butadien

		$C_{2h}$	<i>trans</i>	$C_2$	( $0^\circ < \vartheta < 180^\circ$ )	$C_{2v}$	<i>cis</i>
Glyoxal	$n \rightarrow \pi^*$	$A_u$	$r_z$	A	$r_z, m_z$	$A_2$	$m_z$
	$n \rightarrow \pi^*$	$B_g$	$m_x, m_y$	B	$r_x, r_y, m_x, m_y$	$B_2$	$r_y, m_x$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$B_u$	$r_x, r_y$	B	$r_x, r_y, m_x, m_y$	$B_1$	$r_x, m_y$
	$n \rightarrow \sigma^*$						
Butadien	$\pi \rightarrow \pi^*$	$B_u$	$r_x, r_y$	B	$r_x, r_y, m_x, m_y$	$B_1$	$r_x, m_y$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$A_g$	$m_z$	A	$r_z, m_z$	$A_1$	$r_z$

Wir haben das Spektrum von Butadien für kleine Verdrehung (*trans* und *cis*) auch mit der P-Methode berechnet und ähnliche Resultate gefunden. Man erhält mit diesem Verfahren vier angeregte Singulettzustände. Die beiden tiefstliegenden entsprechen den beiden mit dem CNDO-Verfahren berechneten B- und A-Zuständen.

Der B-Zustand besteht vorwiegend aus der Konfiguration, die dem Einelektronenübergang vom höchsten besetzten zum tiefsten unbesetzten MO entspricht ( $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ ). Neben der auch im P-Verfahren vorhandenen Beimischung der zweiten Konfiguration mit B-Symmetrie ( $\pi_1 \rightarrow \pi_4$ ) treten bei der CNDO-Rechnung Beiträge von höherliegenden Übergängen des  $\sigma$ -Gerüsts hinzu. Sie sind jedoch klein, verglichen mit der Mischung, die man in Acrolein oder gar Glyoxal erhält, wo ein bzw. zwei freie Elektronenpaare existieren.

b) Die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone zeigen eine langwellige Absorptionsbande vom R-Typ mit einem Maximum zwischen 310 und 330 nm und eine kurzwelligere intensive Bande zwischen 220 und 250 nm. Die Winkelabhängigkeit der Rotationsstärken beider Banden ist in Fig. 3 dargestellt. Tab. 3 enthält die weiteren berechneten Grössen. Dipolstärke, Rotationsstärke und Übergangsenergie der K-Bande zeigen in Acrolein ein ähnliches Verhalten wie für den Singulettzustand mit B-Symmetrie in Butadien. Die Rotationsstärke ist kleiner, aber ebenfalls überall positiv. Die Dipolstärke ist auch kleiner, aber für *trans*-Acrolein wieder höher als für *cis*. Die Resultate scheinen mit den experimentellen Befunden für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone übereinzustimmen [5].

Die Rotationsstärke des Elektronenübergangs, den wir der R-Bande zuordnen, ist kleiner als die Rotationsstärken der bisher besprochenen Übergänge und zeigt eine andere Abhängigkeit von  $\theta$ . In der *trans*-Lage ist sie negativ und damit entgegengesetzt zur Rotationsstärke des Singulettzustandes der K-Bande. In *cis*-Stellung der beiden Chromophorenhälften wird sie positiv und dem Betrag nach etwas kleiner. Fig. 4 gibt die für die Winkel  $22,5^\circ$  und  $157,5^\circ$  zu erwartenden CD.-Spektren wieder. Das Grössenverhältnis  $R(K\text{-Bande})/R(R\text{-Bande})$  beträgt auf der *trans*-Seite etwa  $-3$ , auf der *cis*-Seite  $+5$ . Experimentell wird ein ähnliches Verhältnis für die Cotton-Effekte der beiden Banden gefunden [21]. Die Winkelabhängigkeit stimmt mit einer grossen Menge experimenteller Daten [7] überein, die in Tab. 5 zusammengefasst sind.

Tabelle 5. Vergleich von gemessenen [7] und berechneten  $|\Delta\epsilon_{\max}|$ -Werten der R-Bande des Acrolein-Chromophors

$\delta$	$ \Delta\epsilon_{\max} $ exp.	$ \Delta\epsilon_{\max} $ ber.
$5^\circ$	1,2	0,7
$10^\circ$	0,4–2,6	1,4
$20^\circ$	1,4–2,4	2,5
$25^\circ$	2,0–4,4	3,1

Wir wollen nun auf bestimmte Gemeinsamkeiten hinweisen, welche die angeregten Zustände von Acrolein mit denjenigen von Butadien und Glyoxal haben. Zwar transformieren sich im planaren Acrolein weder die  $\pi$ -Orbitale noch das  $n$ -Orbital nach der Symmetrie  $C_2$  wie die  $\pi$ -Orbitale von Butadien oder  $n$ -Orbitale von Glyoxal. Diese Orbitale von Acrolein können jedoch anhand ihrer Knoten entsprechenden Orbitalen in den höhersymmetrischen Molekeln zugeordnet werden. Die Knotenverhältnisse der Orbitale  $\pi_1, \pi_2, \pi_3$  und  $\pi_4$  in Acrolein stimmen mit denen der Orbitale von Butadien und Glyoxal überein. In der *trans*-Anordnung dieser Molekeln besitzen  $\pi_1$  und  $\pi_3$  a-Symmetrie,  $\pi_2$  und  $\pi_4$  b-Symmetrie, in den *cis*-Molekeln sind die Symmetrien vertauscht. Das höchstgelegene besetzte  $\sigma$ -Orbital in Acrolein, üblicherweise als  $n$ -Orbital



bezeichnet, ist über die ganze Molekel delokalisiert. Der Anteil auf dem Sauerstoffatom ist von der Parametrisierung abhängig und liegt zwischen 60% und 80%. Die Knoteneigenschaften dieses Orbitals sind gleich wie diejenigen des höchsten besetzten  $n$ -Orbitals in Glyoxal, das  $a$ -Symmetrie besitzt.

Der Singulettzustand, der zur  $K$ -Bande von Acrolein gehört, besteht in der planaren Molekel vorwiegend aus den Konfigurationen  $\pi_2 \rightarrow \pi_3$  und  $\pi_1 \rightarrow \pi_4$ , entspricht also dem tiefstliegenden Singulettzustand mit B-Symmetrie in Butadien. In Acrolein ist zusätzlich eine Konfiguration von der Art  $n \rightarrow \sigma^*$  beteiligt. Der zur  $R$ -Bande berechnete angeregte Singulettzustand wird hauptsächlich durch die Konfigurationen  $n \rightarrow \pi_3$  (75%) und  $n \rightarrow \pi_4$  (24%) gebildet. Die Konfiguration  $n \rightarrow \pi_3$  in *trans*-Acrolein zeigt eine pseudo- $(a \times a)$ -Symmetrie, also eine Verwandtschaft mit dem tiefstliegenden Singulettzustand A in *trans*-Glyoxal. In *cis*-Acrolein finden wir dagegen für dieselbe Konfiguration pseudo- $(b \times a)$ -Symmetrie, also eine Ähnlichkeit mit dem energetisch tiefstliegenden Singulettzustand der Symmetrie B in *cis*-Glyoxal. Damit ist eine qualitative Erklärung für die Vorzeichen-Umkehr der optischen Aktivität der  $R$ -Bande für *cis*oide und *trans*oide Enone gegeben. Die in Acrolein nicht symmetrieverbotene Beimischung weiterer Konfigurationen zu  $n \rightarrow \pi_3$ , insbesondere  $n \rightarrow \pi_4$ , führt zu einer Verringerung der Rotationsstärken. Dies ist offenbar der Grund für die auch experimentell gefundene relative Kleinheit des langwelligsten *Cotton*-Effektes dieses chiralen Chromophors.

Es stellt sich die Frage, wie weit die von uns für Acrolein berechneten Knotenverhältnisse des  $n$ -Orbitals auf chirale Molekeln auch zutreffen. Wir haben deshalb die grösseren Molekelbruchstücke Cyclohex-2-en-1-on und Cyclopent-2-en-1-on berechnet. Die Knotenverhältnisse des  $n$ -Orbitals in Cyclohexenon stimmen mit denjenigen von Acrolein überein, diejenigen von Cyclopentenon dagegen nicht. Chirale Molekeln, welche das Cyclohexenon-System enthalten, verhalten sich in Übereinstimmung mit den hier berechneten Regeln, Molekeln mit einem Cyclopentenon-System dagegen nicht [7].

$\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone können als allgemeines Modell für Verbindungen dienen, die eine Gruppe mit doppelbindungsähnlichem Charakter in Konjugation mit einer Ketogruppe enthalten. Experimentell werden vorzeichengleiche *Cotton*-Effekte für Cyclopropyl- [22] [23] und Epoxy-Ketone [23] [24] gefunden. Der Einfluss eines Fluorsubstituenten ist ähnlich [25]. Schliesslich zeigen unsere Rechnungen an Glyoxal, dass auch der Einfluss einer zweiten Carbonylgruppe in diesem Sinne gedeutet werden kann. Qualitativ kann man den Einfluss eines solchen Substituenten als eine chirale Erweiterung des Chromophorensystems der Ketogruppe mit einem bestimmten Helizitätssinn auffassen, wodurch das Vorzeichen des *Cotton*-Effektes des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bestimmt wird [20].

c)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketone sind meist leicht enolisierbar, hydratisierbar oder zeigen Acetalbildung [26], so dass eindeutige experimentelle Daten nicht einfach zu erhalten sind. Meist ist auch die konformative Lage der beiden Ketogruppen zueinander unbekannt. Die Wechselwirkung der beiden Ketogruppen wurde ausserdem bis vor kurzem [8] nicht verstanden. Die Berechnung dieser Systeme ist deshalb von besonderem Interesse. Wir haben unsere früheren Rechnungen mit dem hier verwendeten, für die Berechnung von Rotationsstärken besser geeigneten CNDO-Parameter-

satz (Tab. 2) wiederholt und auch auf kleine Verdrehungswinkel des Chromophors und auf höherliegende Singulettzustände ausgedehnt.

Die beiden berechneten langwelligsten Übergänge in  $\alpha$ -Diketonen zeigen ein aussergewöhnliches Verhalten. Der Übergang, der zum Singulettzustand mit Symmetrie A gehört, ist für die planare *trans*-Molekel am langwelligsten und schwach elektrisch dipol-erlaubt; der Übergang mit B-Symmetrie ist kurzwelliger und elektrisch dipol-verboden (Tab. 4). Auf der *cis*-Seite haben sich die Auswahlregeln bezüglich elektrischer Dipolerlaubtheit vertauscht. Die berechnete Dipolstärke nimmt denn auch für den A-Übergang von *trans* nach *cis* ab, während diejenige des B-Übergangs zunimmt. Gleichzeitig vertauschen jedoch beide Übergänge ihre energetische Reihenfolge, so dass auf der *cis*-Seite wiederum der schwach erlaubte Übergang, diesmal mit B-Symmetrie, der langwelligste ist<sup>1)</sup>. Für planare oder nahezu planare Verbindungen findet man tatsächlich für die langwelligste Bande eine grössere Absorption und meist weniger Vibrationsfeinstruktur als für die kurzwelligere [28] [29], unabhängig davon, ob die Molekeln *cis*- oder *trans*-Lage der Ketogruppen aufweisen.

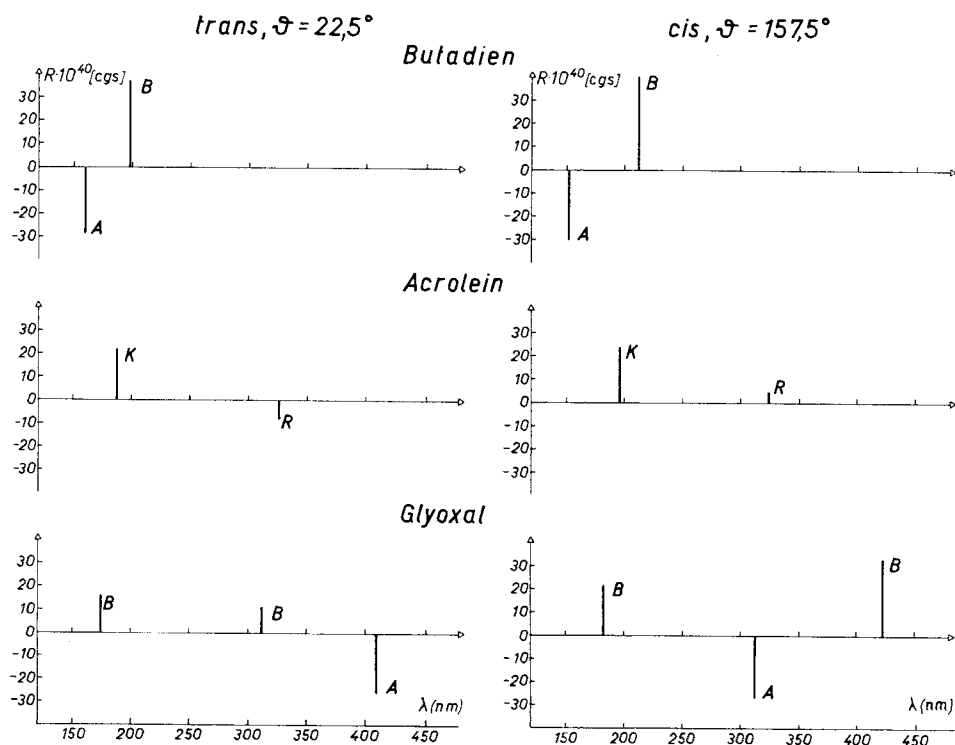


Fig. 4. Die berechneten CD.-Spektren von Butadien, Acrolein und Glyoxal für  $\vartheta = 22,5^\circ$  (*trans*) und  $\vartheta = 157,5^\circ$  (*cis*)

Der 4. und der 5. angeregte Singulettzustand von Glyoxal sind nicht dargestellt

<sup>1)</sup> Die von Leonard & Mader [27] und später von Alder et al. [28] rein phänomenologisch verwendeten Bezeichnungen A und B für die langwelligere bzw. kurzwelligere beobachtete Bande sind deshalb unglücklich.

Die Rotationsstärke des Übergangs mit A-Symmetrie ist für alle Verdrehungswinkel negativ, diejenige des Zustandes mit B-Symmetrie positiv (Fig. 3). In der Nähe eines Verdrillungswinkels von  $90^\circ$  haben beide *Cotton*-Effekte maximale Amplituden. In diesem Bereich tritt auch eine Entartung beider Singulettzustände auf, so dass sich die entgegengesetzten *Cotton*-Effekte nahezu kompensieren. Für ein fast planares *cis*-Dion erwarten wir demnach im langwelligen Bereich zwischen 250 nm und 500 nm zwei weitauseinanderliegende, entgegengesetzte *Cotton*-Effekte, wie sie im berechneten Spektrum in Fig. 4 dargestellt sind. Fig. 5 zeigt das gemessene CD.-Spektrum des nicht enolisierbaren und gegen Hydratisierung stabilen 5,6-Kampferchinons. Wir nehmen an, dass in dieser Molekel durch sterische Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe an C1 und der Ketogruppe in 6-Stellung der Chromophor leicht rechtshändig verbogen ist. Reihenfolge und Vorzeichen der *Cotton*-Effekte stimmen mit der Rechnung überein. Für eine stärker unplanare Anordnung der Ketogruppen wandern die grösser werdenden *Cotton*-Effekte näher zusammen, wie dies bei 11,12-Dioxosteroiden experimentell gefunden wird (Tab. 6).

Unsere Resultate lassen sich für die Konformationsanalyse des  $\alpha$ -Cyclohexandion-Systems verwenden. Ring C in 11,12-Dioxosteroiden beispielsweise kann in Lösung nicht die von starren *Dreiding*-Modellen geforderte Geometrie aufweisen, da der Diketochromophor der bevorzugten Konformation rechtshändig sein muss. Die bei einfachen 11-Oxosteroiden auftauchenden Unregelmässigkeiten in ORD. und CD.-Spektrern [30] dürften die gleiche Ursache haben. Longidion und Carbocamphenylonon müssen einen Cyclohexandionring mit Bootkonformation besitzen und nicht einen

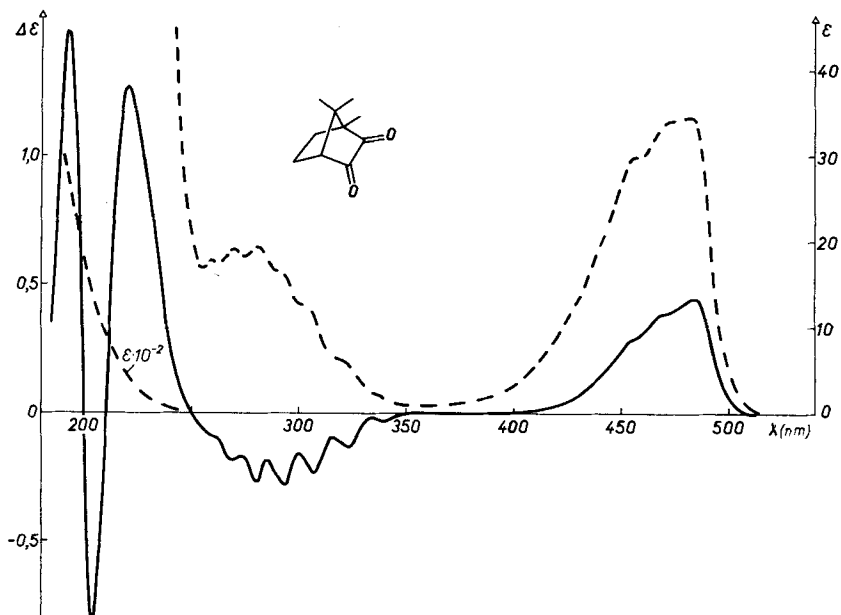


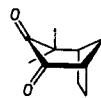
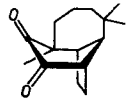
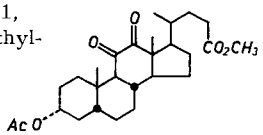
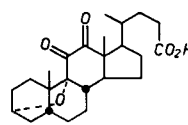
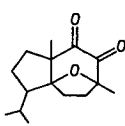
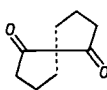


Fig. 5. Das gemessene CD.- und UV.-Spektrum von 5,6-Kampferchinon = Chinon des (-)-Kampfers = (1S) (4R)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dion

CD.: Hexan, 25°C, 0,0054 M, Dichrograph Jouan CD 185

UV.: Hexan, 25°C, 0,0024 M, Perkin-Elmer 356

Tabelle 6. *Experimentelle Cotton-Effekte und die abgeleitete Chiralität des Chromophorensystems einiger Diketone*

Verbindung		Cotton-Effekte	Schraubungssinn des Chromophors	Literatur
I 5,6-Kampferchinon		(+0,45) 484 (-0,29) 293 (+1,27) 222 (-0,83) 204 (+1,47) 193	<i>r</i>	
II Isopenchochinon		(+), 480 (-), 300	<i>r</i>	[39]
III (+)-Carbocamphenylonon		(+) > 400 (-) < 400	<i>r</i>	[40]
IV Longidion		(+0,82) 425 (-0,77) 298	<i>r</i>	[31]
V 3α-Acetoxy-11, 12-dioxo-methyl- cholanat		(+1,44) 363 (-4,85) 298	<i>r</i>	[41]
VI 3,9-Oxido-11,12- dioxocholansäure		(+2,7) ~390 (-4,2) ~300 (+1,3) ~245	<i>r</i>	[31]
VII 1,4-Dimethyl-2,3-dioxo-4, 7-oxido-8-isopropyl- bicyclo[5.3.0]decan		(-1,0) 406 (+6,4) 300	<i>l</i>	[31]
VIII (+)-(5 <i>R</i> )-Spiro[4.4]nonan- 1,6-dion		(+2,4) 315 (-0,56) 287 (+6,8) 222	<i>r</i>	[33]

Sessel wie bisher angenommen wurde. In einigen Fällen zeigen  $\alpha$ -Diketone eine Aufspaltung des langwelligsten Cotton-Effektes [31]. Konformationsanalysen haben ergeben, dass in solchen Fällen entweder die Ketogruppen gegeneinander beweglich sind oder dass sie annähernd planar fixiert sind und der Molekelrest verschiedene Konformationen annehmen kann.

Bezüglich Vorzeichen des Cotton-Effektes und Symmetrie des Singulettzustandes haben wir unsere Resultate auch an  $\beta$ -Diketonen überprüft und den langwelligsten Teil des CD.-Spektrums von (+)-(5*R*)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion zusätzlich mit der CNDO-Näherung berechnet [32]. Der tiefste Singulettzustand hat B-Symmetrie und eine positive Rotationsstärke, der nächsthöhere A-Symmetrie und eine negative Rotationsstärke. Dies stimmt mit der experimentellen Vorzeichensequenz überein [33]. Der durch die Ketogruppen gebildete Chromophor weist rechtshändige Chiralität auf. Beide Übergänge zeigen  $n\text{-}\pi^*$ -Charakter.

Die Rechnung zeigt, dass die zwei tiefsten angeregten Singulettzustände in Glyoxal im wesentlichen aus je zwei angeregten Konfigurationen bestehen. Die Elektronenübergänge erfolgen vom höchsten besetzten  $\sigma$ -Orbital  $n_a$  aus, das bezüglich der zweizähligen Achse symmetrisch ist, und vom zweithöchsten besetzten  $\sigma$ -Orbital  $n_b$  aus, das antisymmetrisch ist. Die beteiligten unbesetzten Orbitale sind  $\pi_3$  und  $\pi_4$ . Die zwei Konfigurationen  $n_a \rightarrow \pi_3$  (87%) und  $n_b \rightarrow \pi_4$  (12%) bilden den tiefsten angeregten Singulettzustand mit Symmetrie A in *trans*- und Symmetrie B in *cis*-Glyoxal. Die Konfigurationen  $n_b \rightarrow \pi_3$  (66%) und  $n_a \rightarrow \pi_4$  (33%) bilden den nächsthöheren angeregten Singulettzustand mit Symmetrie B in *trans*- und Symmetrie A in *cis*-Glyoxal. Die beiden Singulettzustände A und B sind ebenso wie die Orbitale « $\pi_3$ » und « $\pi_4$ » für  $\vartheta \approx 90^\circ$  entartet.  $\pi_3$  und  $\pi_4$  können wir als die Summe bzw. Differenz der beiden  $\pi^*$ -Orbitale der zwei Ketogruppen I und II auffassen. Es ist anschaulich einzusehen, dass für  $\vartheta = 90^\circ$  die Linearkombinationen  $\pi_{I^*} + \pi_{II^*}$  und  $\pi_{I^*} - \pi_{II^*}$  gleiche Energien besitzen. Wie wir im folgenden noch sehen werden, bleibt der Energieunterschied zwischen  $n_a$  und  $n_b$  für alle Winkel  $\vartheta$  annähernd konstant, so dass die beiden tiefliegenden Singulettzustände A und B ihre energetische Reihenfolge bei einem Übergang von *trans* nach *cis* aus Symmetriegründen vertauschen müssen (Fig. 6).

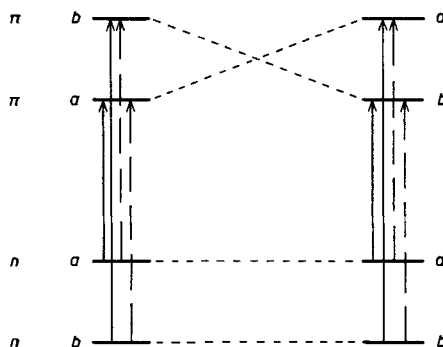
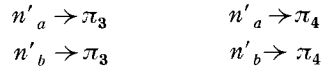


Fig. 6. Schematische Darstellung der Einelektronenübergänge in planaren *trans* und *cis*  $\alpha$ -Diketonen. In Glyoxal entsprechen die  $\pi$ -Orbitale  $\pi_3$  und  $\pi_4$ .

----> kennzeichnet die Hauptkonfigurationen des tiefsten, ---> diejenigen des nächsthöheren angeregten Singulettzustandes

Das Auftreten von nur zwei langwelligen Elektronenübergängen in  $\alpha$ -Diketonen wird aus der elektronischen Struktur von Glyoxal verständlich. Es widerspricht dies eindeutig dem Bild, welches man aus einer vereinfachten MO-theoretischen Betrachtung erhält, ausgehend von lokalisierten, nichtbindenden Orbitalen auf den beiden Sauerstoffatomen. Solche lokalisierten Orbitale würden nur sehr geringe Wechselwirkung durch direkte Überlappung zeigen [34] und in Glyoxal zu zwei nahezu entarteten Molekelorbitalen  $n'_a$  (symmetrisch bezüglich  $C_2$ ) und  $n'_b$  (antisymmetrisch bezüglich  $C_2$ ) Anlass geben. Man müsste dementsprechend im langwelligen Teil des elektronischen Spektrums von Glyoxal vier Übergänge erwarten, wovon je zwei praktisch entartet wären [34]:



Das in Fig. 5 wiedergegebene CD.-Spektrum von 5,6-Kampferchinon schliesst das Auftreten nahezu entarteter Übergänge weitgehend aus. *Seibold & Labhart* [35] haben durch Elektrochromiemessungen bewiesen, dass die langwelligste Bande in 5,6-Kampferchinon mit Sicherheit aus einem einzigen Elektronenübergang besteht und senkrecht zum Dipolmoment der Molekel polarisiert ist. Ebenso stimmt die energetische Lage und die Polarisationsrichtung der zweiten Bande mit der von uns berechneten A-Bande in *cis*-Glyoxal überein.

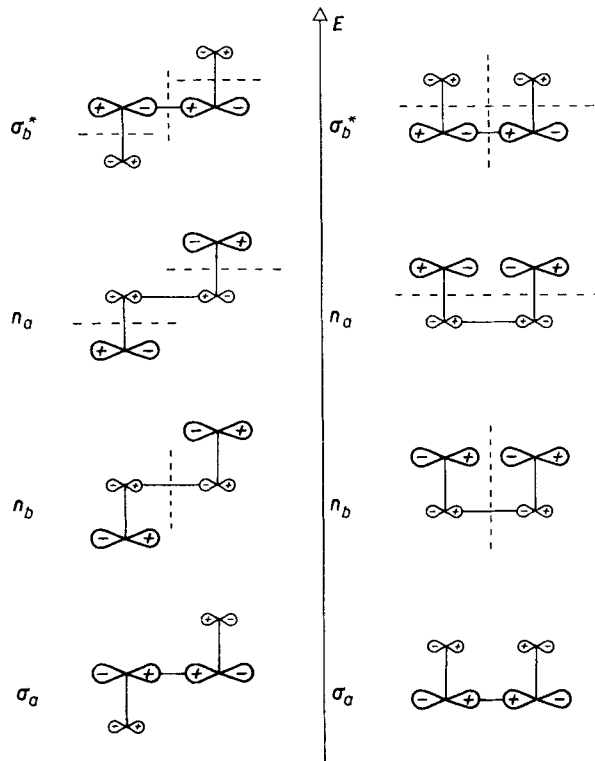


Fig. 7. Schematische Darstellung der höheren  $\sigma$ -Orbitale in Glyoxal

Die grosse Wechselwirkung der  $n$ -Orbitale ist vom Standpunkt einer Rechnung mit allen Valenzelektronen aus gesehen selbstverständlich und folgt aus ihrer Delokalisierung über die Gesamtmolekel [8]. Angenähert können wir uns diese Orbitale aus den  $2p_x$ -Orbitalen der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome aufgebaut denken. Aus diesen vier Basisfunktionen können wir die in Fig. 7 angegebenen Linearkombinationen bilden. In diesen Molekelorbitalen müssen wir sechs Elektronen unterbringen, so dass die drei energetisch tiefsten je doppelt besetzt sind. Unsere Rechnungen ergeben für das bezüglich  $C_2$  symmetrische Orbital  $n_a$  für *trans*- und *cis*-Glyoxal eine wesentlich höhere Energie als für das antisymmetrische Orbital  $n_b$ . Der Energieunterschied zwischen  $n_a$  und  $n_b$  hängt wenig vom Verdrehungswinkel der beiden Chromophorenhälften ab. Für planares *trans*-Glyoxal haben wir mit den hier verwendeten CNDO-Parametern eine Aufspaltung von 1,85 eV gefunden. Für planares *cis*-Glyoxal beträgt die Aufspaltung nur 1,80 eV. Dies zeigt deutlich, dass die Wechselwirkung nicht durch direkte Überlappung entsteht. Die in UV.-Spektren experimentell gefundene Energiedifferenz der beiden tiefsten Singulettzustände ist vergleichbar mit diesen Werten. Unsere früher publizierten EH-Rechnungen [8] haben einen Energieunterschied der  $n$ -Orbitale von 2,71 eV für planares *trans*- und von 2,30 eV für planares *cis*-Glyoxal ergeben. Neulich haben *Swenson & Hoffmann* [36] ähnliche Rechnungen an Glyoxal wiederholt. Sie haben sich auf den Grundzustand beschränkt und sind hinsichtlich der Energie und Symmetrie der Orbitale ebenfalls zu den von uns angegebenen Resultaten gelangt.

In den höherliegenden Singulettzuständen von Glyoxal kommen die beschriebenen energetischen Verhältnisse der Orbitale ebenfalls zum Ausdruck. Der dritte angeregte Singulettzustand, den wir vollständig berechnet haben, zeigt im planaren Glyoxal Verwandtschaft mit dem tiefstliegenden Singulettzustand von B-Symmetrie in Butadien. Seine Dipolstärke ist jedoch sehr viel kleiner, besonders für *cis*-Stellung der Carbonylgruppe. Die Rotationsstärke ist wie in Butadien positiv, aber ebenfalls viel kleiner, besonders für starke Verdrillung des Chromophors. Im planaren *cis*-Glyoxal der Symmetrie  $C_{2v}$  besitzt dieser angeregte Singulettzustand  $B_1$ -Symmetrie. Er wird hauptsächlich gebildet durch die Konfigurationen  $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ ,  $\pi_1 \rightarrow \pi_4$  und  $n_a \rightarrow \sigma_b^*$ .  $\sigma_b^*$  ist das tiefste unbesetzte  $\sigma$ -Orbital. Bei wenig höherer Energie liegen zuerst ein Singulettzustand mit  $A_2$ -Symmetrie und dann einer mit  $B_2$ -Symmetrie. Beide bestehen aus mehreren Konfigurationen vom Typ  $n \rightarrow \pi^*$  bzw.  $\sigma \rightarrow \pi^*$ . Die Zusammensetzung von  $B_1$  und besonders von  $A_2$  und  $B_2$  ist parameterabhängig. Im unplanaren *cis*-Glyoxal der Symmetrie  $C_2$  mischen sich die Konfigurationen von  $B_1$  stark mit denen von  $B_2$ . Die Symmetriereihenfolge B-A-B des 3., 4. und 5. angeregten Singulettzustandes bleibt jedoch erhalten, und wir erwarten [20] dementsprechend im kurzwelligeren Teil des CD.-Spektrums wenig verdrehter *cis*-Diketone mit rechtshändigem Chromophorensystem die Vorzeichensequenz plus-minus-plus. Wie Fig. 5 zeigt, wird dies experimentell tatsächlich gefunden. 5,6-Kampferchinon weist drei kurzwelligere Cotton-Effekte auf, nämlich einen positiven bei 222 nm, einen negativen bei 204 nm und wiederum einen positiven bei 193 nm.

Wir danken Dr. J. Tsibris und Prof. N. J. Leonard für Proben von 2,3-Kampferchinon und 5,6-Kampferchinon. Dr. E. Charney sind wir dankbar für einen Austausch von Resultaten. Die Elektrochromiemessungen an den Kampferchinonen wurden von Dr. K. J. Seibold und Prof. H. Labhart ausgeführt. Prof. G. Ourisson hat uns einen Teil der Dissertation von P. Witz zukommen

lassen, Dr. R. Bucourt ein Muster eines 11,12-Dioxosteroids und Dr. H. Gerlach eine Probe von (–)-(5S)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion. Das verwendete CNDO-Programm wurde von J. Kuhn programmiert, und die Berechnungen haben wir am Institut für Elektronische Datenverarbeitung und Operations Research der Universität Zürich ausgeführt. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne & C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 83, 4013 (1961); S. F. Mason, Mol. Physics 5, 343 (1962); J. A. Schellman, J. chem. Physics 44, 55 (1966); G. Wagnière, J. Amer. chem. Soc. 88, 3937 (1966).
- [2] A. W. Burgstahler, H. Ziffer & U. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 83, 4660 (1961); A. Moscowitz, E. Charney, U. Weiss & H. Ziffer, *ibid.* 83, 4661 (1961); E. Charney, H. Ziffer & U. Weiss, Tetrahedron 21, 3121 (1965).
- [3] E. Charney, Tetrahedron 21, 3127 (1965).
- [4] R. R. Gould & R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 92, 1813 (1970).
- [5] C. Djerassi, R. Records, E. Bunnenberg, K. Mislow & A. Moscowitz, J. Amer. chem. Soc. 84, 870 (1962); H. Ziffer & C. H. Robinson, Tetrahedron 24, 5803 (1968).
- [6] W. B. Whalley, Chemistry & Ind. 1962, 1024.
- [7] G. Snatzke, Tetrahedron 21, 421, 439 (1965).
- [8] W. Hug & G. Wagnière, Theoret. chim. Acta 78, 57 (1970).
- [9] J. A. Pople & G. A. Segal, J. chem. Physics 43, S136 (1965); 44, 3289 (1966).
- [10] E. U. Condon, Rev. mod. Physics 9, 432 (1937).
- [11] D. R. Bates, J. chem. Physics 19, 1122 (1951); H. Shull, *ibid.* 20, 18 (1952); M. Wolfsberg, *ibid.* 23, 793 (1955); S. Ehrenson & P. E. Philipson, *ibid.* 34, 1224 (1961); E. Rothenberg & E. R. Davidson, J. mol. Spectry 22, 1 (1967); S. R. La Paglia, *ibid.* 24, 302 (1967).
- [12] A. Moscowitz, in «Modern Quantum Chemistry», Vol. III, S. 31, O. Sinanoglu, Ed., Academic Press, New York 1965; W. Moffitt, J. chem. Physics 25, 467 (1956); A. E. Hansen, Mol. Physics 13, 425 (1967); R. A. Harris, J. chem. Physics 50, 3947 (1969).
- [13] G. Wagnière, Proc. Israel Acad. Sci. 1970, im Druck.
- [14] W. Moffitt & A. Moscowitz, J. chem. Physics 30, 648 (1959).
- [15] P. Crabbé, «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry», S. 19, Holden-Day, San Francisco 1965.
- [16] A. Moscowitz, in C. Djerassi, «Optical Rotatory Dispersion», S. 150 ff., McGraw Hill, New York 1961.
- [17] L. Velluz, M. Legrand & M. Grosjean, «Optical Circular Dichroism», S. 75, Academic Press Inc., New York 1965.
- [18] A. Burawoy, J. chem. Soc. 1939, 1177.
- [19] A. I. Scott, «Ultraviolet Spectra of Natural Products», S. 46 ff., Pergamon Press, Oxford 1964.
- [20] G. Wagnière & W. Hug, Tetrahedron Letters 1970, 4765.
- [21] L. Velluz, M. Legrand & M. Grosjean, *op. cit.* [17], S. 133; K. Mislow, in «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry», S. 162, G. Snatzke, Ed., Heyden & Son Ltd., London 1965.
- [22] C. Djerassi, R. Riniker & B. Riniker, J. Amer. chem. Soc. 78, 6377 (1956).
- [23] K. Schaffner & G. Snatzke, Helv. 48, 347 (1965).
- [24] M. Legrand, R. Viennet & J. Caumartin, C. r. hebd. Seances Acad. Sci. 253, 2378 (1961); Z. Kis, A. Closse, H. P. Sigg, L. Hruban & G. Snatzke, Helv. 53, 1577 (1970).
- [25] C. Djerassi, J. Osiecki, R. Riniker & B. Riniker, J. Amer. chem. Soc. 80, 1216 (1958).
- [26] C. Sandris & G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France 1958, 338.
- [27] N. J. Leonard & P. M. Mader, J. Amer. chem. Soc. 72, 5388 (1950).
- [28] K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger & R. Reubke, Liebigs Ann. Chem. 593, 23 (1955).
- [29] C. Sandris & G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France 1956, 958; 1958, 350.
- [30] K. M. Wellman, E. Bunnenberg & C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 85, 1870 (1963); W. Klyne, Tetrahedron 13, 29 (1961); G. Snatzke & D. Becher, *ibid.* 20, 1921 (1964).
- [31] P. Witz, Dissertation, Universität Strassburg, Mai 1964.
- [32] W. Hug & G. Wagnière, Chimia 24, 37 (1970).
- [33] H. Gerlach, Helv. 57, 1587 (1968).



- [34] J. N. Murrell, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 168 (Methuen & Co Ltd., London 1963).  
 [35] K. Seibold & H. Labhart, private Mitteilung.  
 [36] J. R. Swenson & R. Hoffmann, *Helv.* 53, 2331 (1970).  
 [37] R. J. Wratten, *Chem. Phys. Letters* 1, 667 (1968).  
 [38] J. Kuhn, Dissertation, Universität Zürich, noch unveröffentlicht.  
 [39] H. P. Gervais & A. Rassat, *Bull. Soc. chim. France* 1961, 743.  
 [40] G. Jacob, G. Ourisson & A. Rassat, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1374.  
 [41] R. Bucourt, private Mitteilung.

## 64. Eine photochemisch ausgelöste Reduktion von N-Nitrosomorpholin

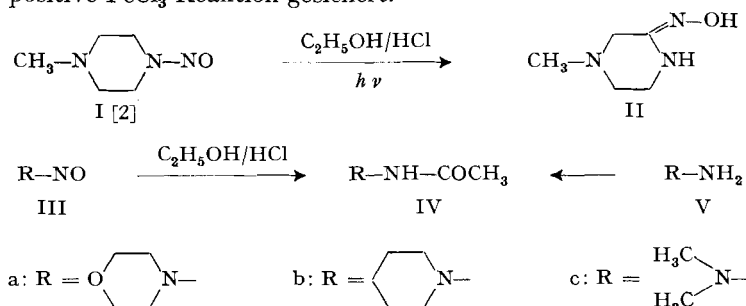
von H. P. Härter, M. Neuenschwander und O. Schindler

Forschungsinstitut Dr. A. Wander A.G. und Institut für Organische Chemie der Universität, Bern

(21. I. 71)

*Zusammenfassung:* N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) lagert sich bei der Bestrahlung in alkoholischer Salzsäure in 1-Methyl-3-oximino-piperazin (II) um. Dagegen entsteht aus N-Nitrosomorpholin (IIIa) unter gleichen Bedingungen N-Acetamidomorpholin (IV a). Acetylhydrazide des Typs IV liegen bei Raumtemperatur als Gemische zweier Rotamerer vor, deren Verhältnis stark lösungsmittelabhängig ist. In  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  wurden Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenthalpien der Rotation um die CO–N–Bindung bestimmt.

N-Nitrosamine sind photochemisch ausgelösten Umlagerungsreaktionen zugänglich: In Gegenwart eines Protonendonators werden dabei substituierte Amidoxime und das dem Nitrosamin zugrunde liegende Amin erhalten [1]. Diesem Schema folgt z. B. N-Nitroso-N'-methyl-piperazin (I) [2]; die Konstitution des resultierenden Amidoxims II ist durch Analysenresultate, spektroskopische Daten (NMR., IR.) sowie die positive  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion gesichert.



Einen von diesem Schema abweichenden Verlauf nimmt die Reaktion mit N-Nitrosomorpholin (IIIa) [3]: In äthanolischer Lösung enthaltend 1,1 Äquival. HCl wird neben Morpholin eine kristalline Neutralsubstanz der Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  gebildet.

Das NMR.-Spektrum zeigt in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  bei  $36^\circ$  Signale in den Bereichen 8,2 – 9,0, 3,5 – 3,8, 3,6 – 2,9 und 1,7 – 2,0 ppm im Intensitätsverhältnis 1:4:4:3. Lage und Intensität der Multiplette bei ca. 3,65 und 2,75 ppm schliessen eine Struktur