

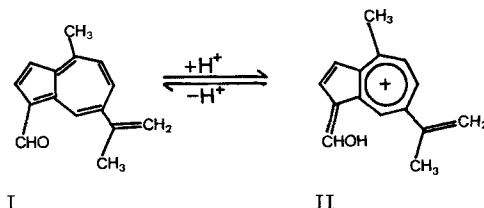
- [13] P. SCHUDEL, H. MAYER, J. METZGER, R. RÜEGG & O. ISLER, *Helv.* **46**, 636 (1963).
 [14] E. LEDERER, *Experientia* **20**, 473 (1964).
 [15] P. MAMONT, P. COHEN, R. AZERAD & M. VILKAS, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 2513, 2824.
 [16] P. COHEN, P. MAMONT, R. AZERAD & M. VILKAS, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **267**, 5144 (1965).
 [17] M. VILKAS & E. LEDERER, *Experientia* **18**, 546 (1962); *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 2505.
 [18] R. E. ERICKSON, A. F. WAGNER & K. FOLKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1535 (1963).
 [19] K. FOLKERS, J. L. SMITH & H. W. MOORE, *Fed. Proc.* **24**, 79 (1965).
 [20] K. BIEMANN, «*Mass Spectrometry*», McGRAW HILL Book Company, **1962**, S. 223.
 [21] B. C. DAS, M. LOUNASMAA, C. TENDILLE & E. LEDERER, *Biochem. biophys. Research Comm.* **27**, 318 (1965).
 [22] M. TISHLER & N. L. WENDLER, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1532 (1941).

121. Die Protonierung von 1-Formyl- und 1-Acetyl-azulenen

von Doris Meuche¹⁾, D. Dreyer²⁾, K. Hafner³⁾ und E. Heilbronner¹⁾

(31. III. 67)

Anhand der Elektronenspektren des Lactaroviols (I) und seiner konjugaten Säure II konnte schon vor längerer Zeit gezeigt werden [1], dass dieser Aldehyd in Medien hoher Protonenaktivität am Sauerstoff der Carbonylgruppe protoniert wird:



Dieser Befund wurde später von SCHULZE & LONG [2] am Beispiel des unsubstituierten 1-Formylazulens (III; R = H) anhand der Protonenresonanzspektren der konjugaten Säure bestätigt. Sieht man zunächst von diesen Ergebnissen ab, so können die konjugaten Säuren des 1-Formylazulens (III; R = H) und des 1-Acetylazulens (III; R = CH₃) prinzipiell in vier isomeren bzw. tautomeren Formen IV bis VII vorliegen, die untereinander im Gleichgewicht stehen.

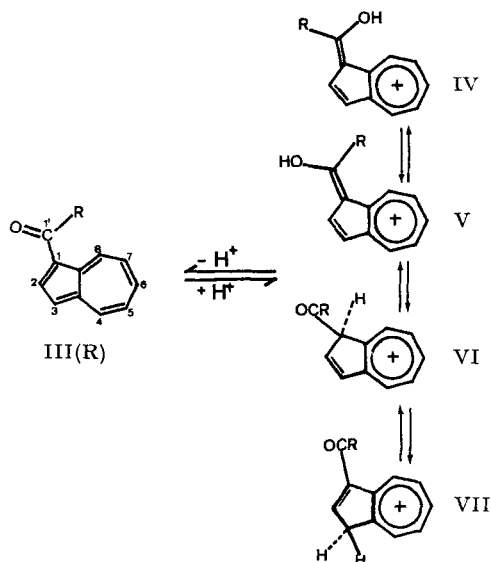
Die beiden Isomeren IV und V unterscheiden sich – eine genügend hohe Rotationsbarriere vorausgesetzt – bezüglich der Konfiguration um die exocyclische Doppelbindung: in IV liegt die Hydroxylgruppe *syn*-planar zum Tropyliumkern, in V *anti*-planar. Die Protonierung der Kohlenstoffzentren 1 oder 3 von III(R), die zu den tautomeren Kationen VI und VII führt, entspricht den Beobachtungen, die für die

¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

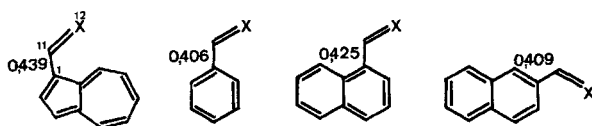
²⁾ Fruit and Vegetable Chemistry Laboratory, Western Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture, Pasadena, California.

³⁾ Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt.

Gleichgewichte zwischen Azulenen ohne funktionelle Gruppen und den entsprechenden Azulenium-Kationen gemacht wurden [3]. Schliesslich gibt es auch Beispiele dafür, dass – wie im Kation VI – eine funktionelle Gruppe durch die Protonierung der Konjugation mit dem restlichen π -Elektronensystem entzogen wird [4]. Das Einfrieren der Rotation um die Bindung zwischen dem Azulenkerneln und der Carbonylgruppe als Folge der Protonierung des Sauerstoffzentrums, wie bereits durch die



Formeln IV und V suggeriert, ist eine Konsequenz der Nicht-Alternanz des Azulen-Systems. Vergleicht man die entsprechenden Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ in den isokonjugierten HMO-Modellen des 1-Formylazulens (\rightarrow 1-Vinylazulen), des Benzaldehyds (\rightarrow Styrol) und der beiden Naphthaldehyde (\rightarrow Vinylnaphthaline), so findet man [5] (X = Kohlenstoffzentrum):



Da alle Bindungs-Atom-Polarisierbarkeiten $\pi_{\mu\nu, e}$ in alternierenden Systemen Null sind, ändern sich in erster Näherung die Bindungsordnungen der drei letztgenannten Systeme nicht, wenn X = C durch ein Sauerstoffzentrum X = O (d. h. $\alpha_X = \alpha + h_O \beta$) oder durch ein protoniertes Sauerstoffzentrum X = OH (d. h. $\alpha_X = \alpha + h_{OH} \beta$; $h_{OH} > h_O$) ersetzt wird. Im Gegensatz dazu beträgt die Bindungs-Atom-Polarisierbarkeit des 1-Vinylazulen-Systems $\pi_{1,11;12} = 0,091$ [5], so dass die uns interessierende Bindungsordnung in III(R) ($h_O \approx 2$) auf $p_{1,11} = 0,439 + 2 \cdot 0,091 = 0,621$ und in IV oder V ($h_{OH} \approx 3$) auf $p_{1,11} = 0,439 + 3 \cdot 0,091 = 0,712$ anwächst. Der letztgenannte Wert entspricht einer bereits weitgehend lokalisierten Doppelbindung.

In der vorliegenden Arbeit wird anhand der Protonenresonanzspektren der konjugaten Säuren einiger alkylsubstituierter 1-Formylazulene (III; $R = H$) und 1-Acetylazulene (III; $R = CH_3$) gezeigt, wie die Lage des Gleichgewichtes $IV \rightleftharpoons V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII$ durch Alkylsubstituenten unterschiedlicher Raumbeanspruchung und in verschiedenen Stellungen am Azulengerüst beeinflusst wird.

In der Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen (in ppm relativ zum Signal des internen Standarts Tetramethylsilan (TMS)) derjenigen konjugaten Säuren angegeben, die man beim Lösen der in Tabelle 2 zusammengefassten 1-Formyl- und 1-Acetylazulene in Trifluoressigsäure bzw. Trifluoressigsäure/Schwefelsäure (Volumenverhältnis ca. 10:1) erhält. In den Fällen 1 bis 4 liegen jeweils zwei isomere Kationen im Verhältnis 1:1 vor, während in den übrigen Fällen nur jeweils *ein* Kation über-

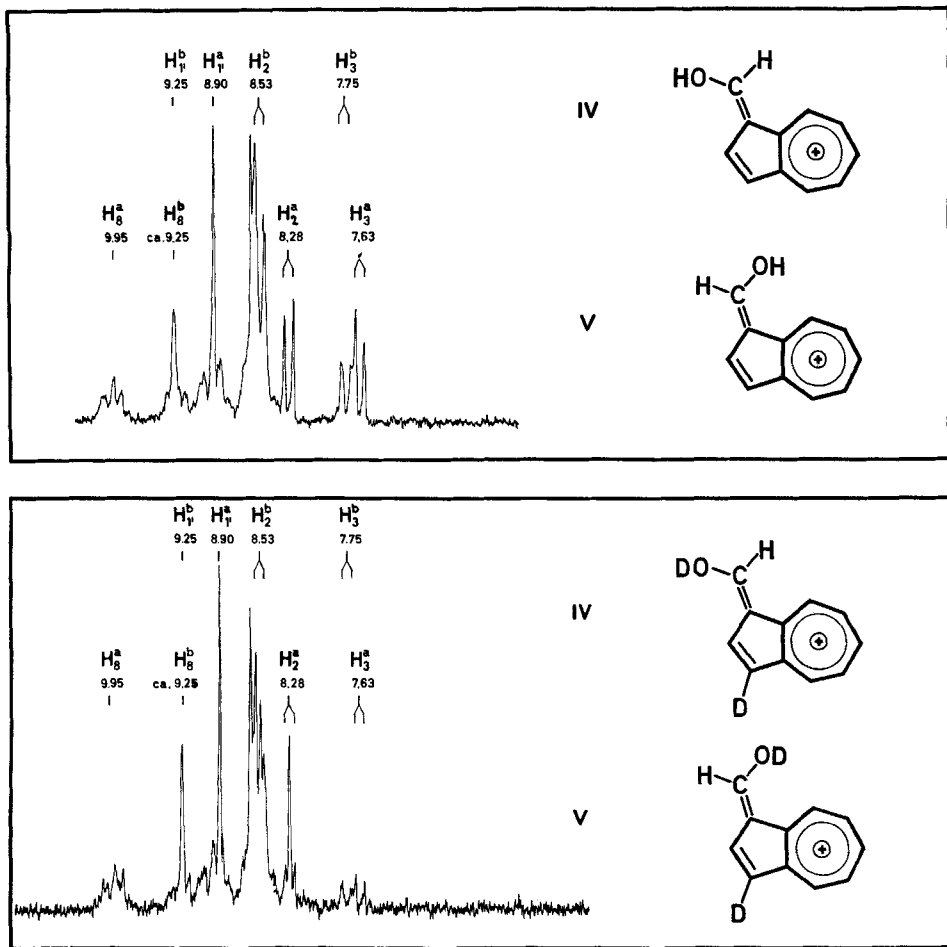


Fig. 1. Protonenresonanz-Spektren der konjugaten Säuren $IV (R = H) \rightleftharpoons V (R = H)$ des 1-Formylazulens in Trifluoressigsäure/Schwefelsäure (konz.) und in Deuterotrifluoressigsäure/Deuterio-schwefelsäure (konz.) (Volumenverhältnis 10:1)

Tabelle 1 (s. S. 1182). *Chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) der Protonenresonanz-Signale der konjugaten Säuren von 1-Formyl- und 1-Acetyl-azulenen*

Alle Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer aufgenommen. Lösungsmittel: Trifluoressigsäure/Schwefelsäure (konz.) im Volumenverhältnis 10:1 für die Kationen der Zeilen 1, 2, 3 und 13, reine Trifluoressigsäure für die restlichen Systeme 4 bis 12. Kopplungskonstanten: $J_{H_2, H_3} = 5,0-5,2$ Hz; J_{H1', H_3} ($H1'$ *syn*-planar zum Tropylium-Kern) $\leq 0,5$ Hz; J_{H1', H_3} ($H1'$ *anti*-planar zum Tropylium-Kern) = $0,8-1,0$ Hz; $J_{Me_2, H_3} = J_{H1, Me_2} = 0,8-1,0$ Hz; $J_{H1', Me_3} \approx J_{H1', Me_2} \approx 1,9$ Hz; $J_{H_2, Me_3} \approx 1,3$ Hz. 12: $J_{H1', 2} = 2,6$ Hz; $J_{H_2, Me_3} = 1,2$ Hz; $J_{H1', Me_3} = 2,4$ Hz. Das Konzentrationsverhältnis der beiden teilhabenden Kationen an den Gleichgewichten 1 bis 4 beträgt in allen Fällen praktisch 1:1. Die konjugate Säure des 1-Acetyl-4,6,8-trimethyl-azulens (Zeile 13) ist sehr instabil und zersetzt sich schnell unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen. Signale, deren Zuordnung nicht eindeutig ist, sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.
 Φ = Phenylkern.

wiegt. (Betreffend die Protonierung der beiden Acetylderivate 12 und 13, siehe weiter unten.)

In Fig. 1 sind die Spektren abgebildet, die man beim Lösen des 1-Formylazulens (III; $R = H$) in einem Gemisch von Trifluoressigsäure/Schwefelsäure bzw. Deuterotrifluoressigsäure/Deuterioschwefelsäure (ca. 80 At. % Deuterium) erhält. Sie entsprechen isomeren Kationen IV ($R = H$) und V ($R = H$), die im Verhältnis 1:1 untereinander im Gleichgewicht stehen. (In Fig. 1 Isomer IV = *syn*-planar, Isomer V = *anti*-planar.) Erhöht man die Nucleophilizität des Mediums, indem man beispielsweise Trifluoressigsäure ohne Schwefelsäurezusatz verwendet, so erhält man infolge der erhöhten Austauschfrequenz des sauren Protons mit der Umgebung und der damit verknüpften Beschleunigung der Hin- und Rückreaktion $IV (R = H) \rightleftharpoons V (R = H)$ breite Signale, deren Lage für jedes Proton dem Mittelwert der vorher getrennt beobachteten chemischen Verschiebungen entspricht. Durch schrittweise Zugabe einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, kann dieses Spektrum «zurücktitriert» [6] werden, wobei es nach Zusatz eines Äquivalents (bezogen auf die vorgelegte Menge Aldehyd) wieder in die in Fig. 1 dargestellte, gut aufgelöste Signalfolge übergeht. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wird das Proton in Stellung 3 in deuterierten Medien gegen Deuterium ausgetauscht. Die Austauschgeschwindigkeit ist so gross, dass auch bei sofortiger Aufnahme des Spektrums an einer frisch bereiteten Lösung nur das dem Deuteriumgehalt des Lösungsmittels entsprechende Gleichgewicht beobachtet werden kann. Daraus darf geschlossen werden, dass das Tautomere VII ($R = H$), wenn auch nur in untergeordnetem Masse, mit IV ($R = H$) und V ($R = H$) im Gleichgewicht steht.

Die Kopplungskonstante zwischen den Protonen in Stellung 2 und 3 beträgt in beiden Isomeren IV ($R = H$) und V ($R = H$) $J_{H_2, H_3} = 5$ Hz, während diejenige zwischen dem Proton der exocyclischen Doppelbindung in Stellung 1' und dem Proton in Stellung 3 je nach der Konfiguration des Kations folgende Werte annimmt: IV ($R = H$) $J_{H1', H_3} < 0,5$ Hz (Proton $H1'$ *syn*-planar zum Tropyliumkern); V ($R = H$) $J_{H1', H_3} = 0,8-1,0$ Hz (Proton $H1'$ *anti*-planar zum Tropyliumkern). In den deuterierten Kationen werden die Kopplungskonstanten so klein, dass die Signale von $H1'$ und H_2 praktisch als Singulette auftreten.

Die gleichen Verhältnisse bezüglich der Lage des Gleichgewichts vom Typus $IV \rightleftharpoons V$ findet man für die konjugaten Säuren des 1-Formyl-3-methyl-azulens, des 1-Formyl-3-isopropyl-azulens und des 1-Formyl-4-methyl-7-isopropenyl-azulens

Tabelle 1

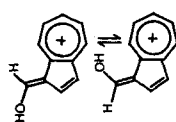
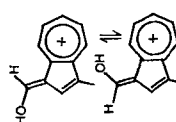
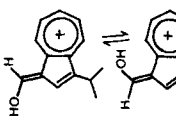
	1	2	3	4	5	6	7	8
1		H: 9,25	H: 8,53	H: 7,75		H4, H5, H6, H7: ABCD-Spektren bei ca. 8,6		H: 9,25
		H: 8,90	H: 8,28	H: 7,63				H: 9,95
2		H: 9,13	H: 8,35	Me: 2,73		H4, H5, H6, H7: ABCD-Spektren bei ca. 8,58		H: 9,21
		H: 8,77	H: 8,03	Me: 2,65				H: 9,88
3		H: 9,13	H: 8,40	<i>i</i> -Pr: 1,57/3,57 1,55/3,52		H4, H5, H6, H7: ABCD-Spektren bei ca. 8,58		H: 9,07
		H: 8,78	H: 8,10					H: 9,90

Tabelle 1 (Fortsetzung)

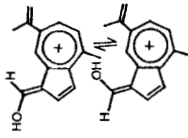
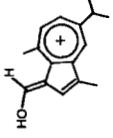
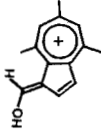
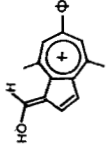
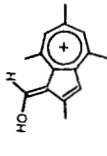
	1'	2	3	4	5	6	7	8
4		H: 8,28	H: 7,72?	Me: 3,15	H5, H6: AB-Spektren bei ca. 8,45 2,46/5,82 5,73		<i>i</i> -Pr-enyl:	H: 9,20
		H: 8,77	H: 7,62	Me: 3,15				
5		H: 9,14	Me: 2,62	H: 8,77	<i>i</i> -Pr: 1,57/3,50	H6, H7: AB-Spektrum: 8,42, 8,35		Me: 3,27
6		H: 9,30	H: 8,43	Me: 3,12?	H: 8,32	Me: 2,96?	H: 8,32	Me: 3,27?
7		H: 9,53	H: ca. 8,60	H: 7,78	Me: 3,25?	H: 8,67	Ph: 7,77	H: 8,67 Me: 3,43?
8		H: 9,33	Me: 2,87	H: 7,36	Me: 3,03?	H: 8,22	Me: 2,90?	H: 8,22 Me: 3,23?

Tabelle 1 (Schluss)

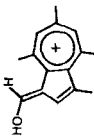
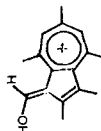
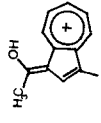
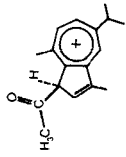
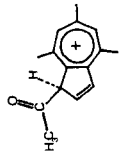
	1'	2	3	4	5	6	7	8	
9		H: 9,25	H: 8,30	Me: 2,83	Me: 3,27?	H: 8,30	Me: 2,93	H: 8,30	Me: 3,30
									
10		H: 9,05	Me: 2,78?	Me: 2,62	Me: 3,17?	H5/H7: 8,07	Me: 2,82?	H5/H7: 8,07	Me: 3,17?
									
11		Me: 3,05	H: 8,20	Me: 2,65	H: 8,85	H5, H6, H7:	ABC-Spektrum bei ca. 8,50		H: 9,95
									
12		H1: 5,50 Me1': 2,57	H: 7,48	Me: 2,53	H: 8,70	<i>i</i> -Pr:	H6, H7: ca. 8,70		Me: 3,02
									
13		H1: 5,65 Me1': 2,57	H2, H3: 7,70		Me: 3,13	H5/H7:	Me: 2,98?	H5/H7:	Me: 3,67?
						8,72/8,60		8,72/8,60	
		[11]							

Tabelle 2 (s. S. 1186). *Chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) der Protonenresonanz-Signale von 1-Formyl- und 1-Acetyl-azulenen*

Alle Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer aufgenommen. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. Kopplungskonstanten: $J_{H_2, H_3} = 4,0-4,4$ Hz; $J_{H_2, Me_3} = 0,8$ Hz; $J_{Me_2, H_3} = 0,6$ Hz; $J_{H_4, H_5} = J_{H_7, H_8} = 9,4$ Hz; $J_{H_5, H_6} = J_{H_6, H_7} = 11,0$ Hz; $J_{H_5, H_7} \approx 0$; $J_{H_4, H_6} = J_{H_6, H_8} = 2,0$ Hz; Isopropenylgruppe des Lactaroviolins (Zeile 4): $J_{Me, H_{trans}} = 0,8$ Hz; $J_{Me, H_{cis}} = 1,4$ Hz. Signale, deren Zuordnung nicht eindeutig ist, sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.

Φ = Phenylkern.

(= Lactaroviolin I), die alle ebenfalls in zwei, den Kationen IV und V entsprechenden Konfigurationen im Verhältnis 1:1 vorliegen. (Vgl. die Zeilen 2, 3 und 4 der Tabelle 1.)

Die restlichen Beispiele der Tabelle 1 (Zeilen 5 bis 13) zeigen, in welcher Weise das Gleichgewicht zwischen den jeweils vier möglichen Kationen vom Typ IV bis VII durch sterische Wechselwirkung zwischen der funktionellen Gruppe in Stellung 1 und Methylgruppen in der *peri*-Stellung 8 oder/und in Stellung 2 beeinflusst wird. In der Fig. 2 sind die Interferenzradien für die *syn*-planaren und die *anti*-planaren Konformationen von Kationen IV ($R = H, CH_3$) und V ($R = H, CH_3$) angegeben, die in den Stellungen 2 und 8 Methylgruppen tragen. Die Interferenzradien entsprechen denen, die von BRAUDE [7] für intramolekulare sterische Wechselwirkungen vorgeschlagen worden sind, da die normalen VAN DER WAALS-Radien [8] solche Wechselwirkungen deutlich überschätzen (vgl. auch [9]). Wie aus Fig. 2 ersichtlich, würde man erwarten,

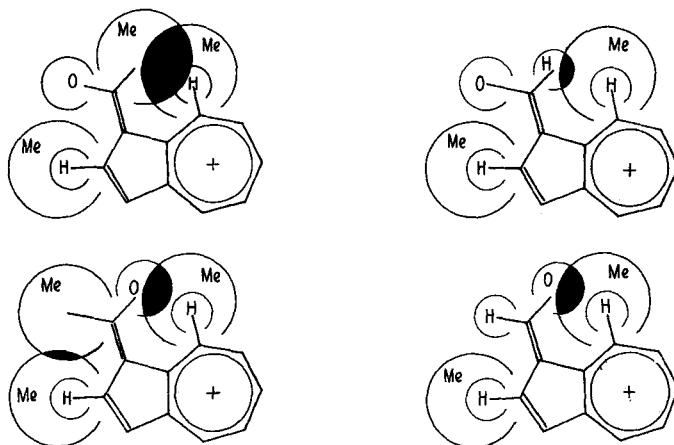


Fig. 2. *Überschneidung der Interferenzradien in den isomeren konjugaten Säuren IV und V mit $R = H$ und $R = CH_3$*

dass die konjugaten Säuren der 1-Formylazulene mit einer *peri*-ständigen Methylgruppe (Stellung 8) in der *anti*-planaren Konformation vorliegen, unabhängig davon, ob die Stellung 2 durch eine weitere Methylgruppe besetzt ist oder nicht. Im Gegensatz dazu weisen beide konjugativ günstige Konformationen der protonierten 1-Acetylazulene so starke Überschneidungen im Bereich der Methylgruppe in Stellung 8 auf, dass man in Analogie zu bekannten Fällen [4] voraussagen würde, dass hier die Protonierung am Kohlenstoffzentrum 1 unter Ausbildung eines Kations vom Typus VI – in

Tabelle 2




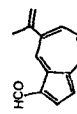
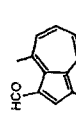
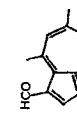
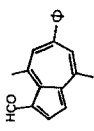
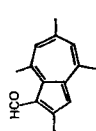
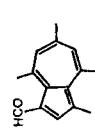
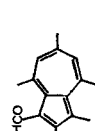
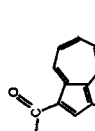
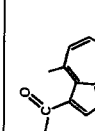
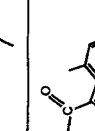
	1'	2	3	4	5	6	7	8	
1 [12]		H: 10,30	H: 8,20	H: 7,27	H: 8,45	H5, H6, H7: ABC-System bei ca. 7,67		H: 9,63	
2 [12]		H: 10,23	H: 7,97	Me: 2,58	H: 8,27	H5, H6, H7: ABC-System bei ca. 7,57		H: 9,40	
3 [13]		H: 10,27	H: 8,10	<i>i</i> -Pr: 1,38/3,48	H: 8,40	H5, H6, H7: ABC-System bei ca. 7,50		H: 9,45	
4		H: 10,18	H: 7,98	H: 7,12	Me: 2,86	H: 7,28	H: 7,74	<i>i</i> -Pr-enyl: H: 9,82 2,31/5,60 5,25	
5 [12]		H: 10,45	H: 8,08	Me: 2,55	H: 8,19	<i>i</i> -Pr: 1,38/3,13	H: 7,45	H: 7,28	Me: 3,03
6 [12]		H: 10,47	H: 8,12	H: 7,20	Me: 2,87?	H5/H7: 7,23	Me: 2,65?	H5/H7: 7,23	Me: 3,10

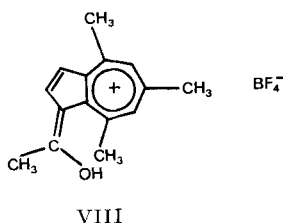
Tabelle 2 (Fortsetzung)

	1'	2	3	4	5	6	7	8
7 [14]		H: 10,45	H: 8,13	H: 7,22	Me: 2,92	H: Ph ca. 7,50 ←	H:	Me: 3,16
8 [15]		H: 10,61	Me: 2,70?	H: 6,94	Me: 2,79?	H5/H7: 7,18 Me: 2,61?	H5/H7: 7,18	Me: 2,96
9 [14]		H: 10,35	H: 7,82	Me: 2,53	Me: 2,92	H5/H7: 7,00 Me: 2,68?	H5/H7: 7,00	Me: 2,92
10 [14]		H: 10,50	Me: 2,57?	Me: 2,47?	Me: 2,85	H5/H7: 6,93 Me: 2,53?	H5/H7: 6,93	Me: 2,88
11 [9]		Me: 2,57	H: 7,95	Me: 2,57	H: 8,20	H5, H6, H7: ca. 7,42		H: 9,68
12 [16]		Me: 2,58	H: 7,82	Me: 2,55	H: 8,15	<i>i</i> -Pr: 1,35/3,07	H: 7,17	Me: 2,80
13 [17]		Me: 2,59	H: 7,77	H: 6,97	Me: 2,76	H5/H7: 7,08/7,02	H5/H7: 7,08/7,02	Me: 2,79

welchem die sterischen Wechselwirkungen durch das Herausklappen der Acetylgruppe aus der Ebene des Systems aufgehoben sind – wohl der bevorzugte Weg sein dürfte. Alle diese Folgerungen werden, wie die Tabelle 1 zeigt, durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Als illustrierende Beispiele sind in Fig. 3 und 4 die Spektren der konjugaten Säuren des 1-Formyl-4,6,8-trimethyl-azulens und 1-Acetylguajazulens (Zeilen 6 und 12, Tabelle 1) dargestellt. Im ersten Fall ist die Kopplung zwischen dem Proton der exocyclischen Doppelbindung in Stellung 1' (welches *syn*-planar zum Tropyliumkern steht) mit dem 3-ständigen Proton deutlich zu erkennen ($J_{H1', H3} = 1$ Hz), was auf das Vorliegen der *anti*-planaren Konformation vom Typus V hinweist. Schliesslich ist in Fig. 4 ein Beispiel für die Kernprotonierung eines 1-Acetylazulens mit einer *peri*-ständigen Methylgruppe angegeben. Wie bereits erwähnt, sind derartige sterisch dirigierte Protonierungen, bei denen der Spannungsabbau durch Herausklappen eines Substituenten am protonierten Zentrum ausschlaggebend ist, bereits früher beobachtet worden [4]. Dass das Spektrum der Fig. 4 wirklich einem Kation der Struktur, VI zukommt, liess sich, gestützt auf frühere Ergebnisse [3], durch Spinentkopplungs-Experimente nachweisen, die auf einem VARIAN-A-100-Spektrometer ausgeführt wurden. Dabei konnten sowohl die Zuordnung als auch der Betrag der Kopplungen zwischen den Protonen des Fünfrings, die in Kationen dieses Typs auffallend gross sind, eindeutig bestimmt werden: $J_{H1, H2} = 2,6$ Hz; $J_{H2, Me3} = 1,2$ Hz; $J_{H1, Me3} = 2,4$ Hz.

Diese Zuordnung ist deshalb wesentlich, weil in einer früheren Arbeit [10] gezeigt werden konnte, dass man bei der Umsetzung von 4,6,8-Trimethylazulen mit Acetylfluoroborat in Nitromethan/Benzol ein Salz erhält, dem auf Grund seines IR.-Spektrums nur die Struktur eines 1- $[\alpha$ -Hydroxy-äthyliden]-4,6,8-trimethyl-azulenium-fluoroborats (VIII) zukommen kann.



Eine genauere Betrachtung des Protonenresonanzspektrums der Fig. 4 und vor allem desjenigen, welches bei 100 MHz aufgenommen wurde, zeigt, dass auch in Trifluoressigsäure ein Teil der konjugaten Säure in der VIII entsprechenden Form IV vorliegt (Signale bei 8,23 ppm (H4, H6, H8), 3,12 ppm und 2,92 ppm (Me8, Me1), sowie bei 1,53 ppm (Me-Gruppen des Isopropylrestes)). Anhand der Elektronenspektren einer Lösung von 3-Acetyl-guajazulen in Trifluoressigsäure lässt sich schätzen, dass dem Gleichgewicht $IX \rightleftharpoons X$ in diesem Medium eine Konstante $K = [X]/[IX] \approx 4$ zukommt.

Es ist somit nicht verwunderlich, dass je nach Lösungsmittel oder Aggregatzustand das Gleichgewicht $IX \rightleftharpoons X$ (oder das ihm entsprechende Gleichgewicht anders

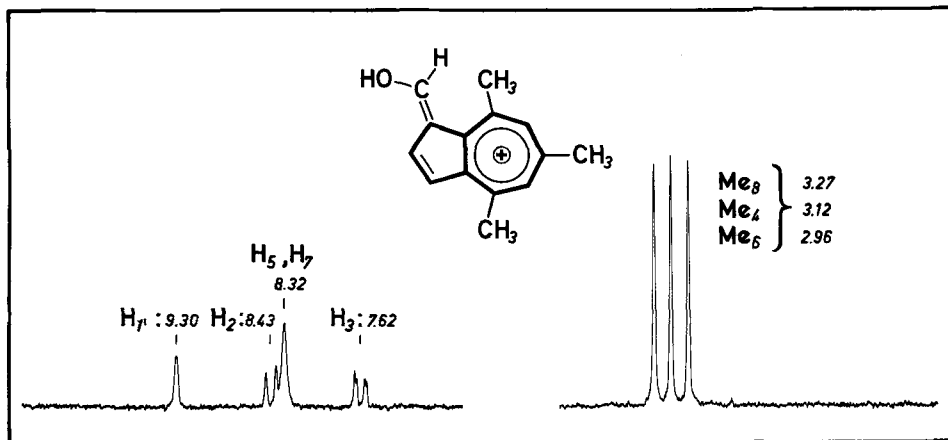


Fig. 3. Protonenresonanz-Spektrum der konjugaten Säure des 1-Formyl-4,6,8-trimethyl-azulens in Trifluoressigsäure

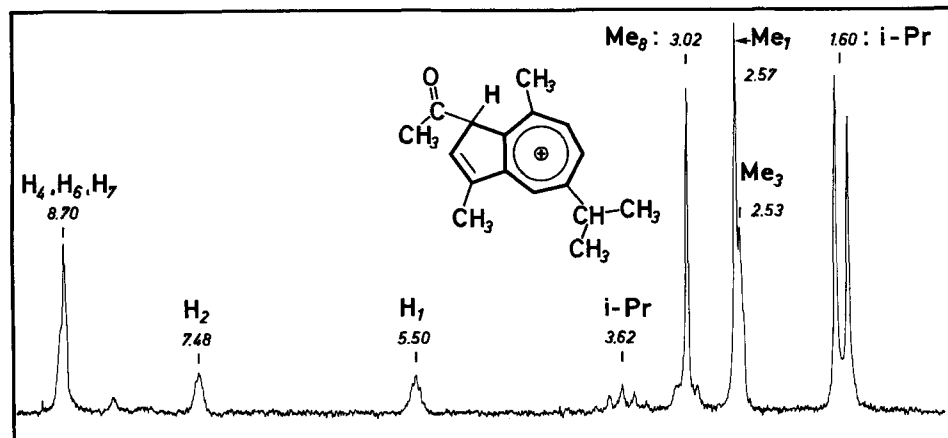
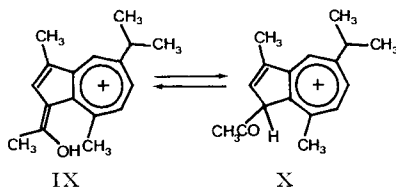


Fig. 4. Protonenresonanz-Spektrum der konjugaten Säure des 3-Acetylguajazulens, gelöst in Trifluoressigsäure



substituierter Acetylazulene) weitgehend auf die eine oder andere Seite verschoben werden kann.

Die Zuordnung der *syn*-planaren Konfiguration IV zur konjugaten Säure des 1-Acetyl-3-methyl-azulens (Zeile 11 der Tabelle 1) beruht auf den beobachteten chemischen Verschiebungen der Protonen in Stellungen 2 und 8: $\delta_2 = 8,20$ ppm,

$\delta_8 = 9,95$ ppm. Wie aus den Werten der Zeilen 1 bis 4 der Tabelle 1 hervorgeht, sind diese Verschiebungen nur mit der Konfiguration entsprechend IV vereinbar, da sich die konjugaten Säuren mit *syn*-planarer Lage der Hydroxylgruppe von denen mit *anti*-planarer Lage wie folgt unterscheiden: IV: $\delta_2 = 8,03$ bis $8,28$ ppm, $\delta_8 = 9,88$ bis $10,12$ ppm; V: $\delta_2 = 8,28$ bis $8,53$ ppm, $\delta_8 = 9,07$ bis $9,25$ ppm.

Die Tabelle 2 enthält die charakteristischen Daten der freien Basen, d.h. derjenigen 1-Formyl- und 1-Acetyl-azulene, die bei den vorliegenden Untersuchungen eingesetzt wurden. Hier konnten keine eindeutigen Korrelationen zwischen chemischen Verschiebungen und sterischen Wechselwirkungen beobachtet werden, und auch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Spektren ergab keine zusätzlichen Informationen. Zudem ist vor allem die Lage der Signale der Formylprotonen sehr stark lösungsmittelabhängig, wie das schon früher an einer Reihe aromatischer Aldehyde beobachtet worden ist [11].

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 3745) unterstützt. Herrn Prof. Dr. P. KARRER danken wir für die Überlassung einer Probe Lactarviolin.

SUMMARY

NMR. data show that protonation of 1-formyl-azulene yields essentially a one-to-one mixture of conjugate acids in which the hydroxyl group assumes the *syn*-planar or *anti*-planar configuration relative to the tropylium nucleus. The presence of a minute amount of protonation in position 3 is demonstrated by the rapid hydrogen-deuterium exchange in this position. Steric interference in 1-formyl-azulenes with a methyl group in the *peri* position 8 favours the *anti*-planar configuration. As shown by one example, the conjugate acids of 1-acetyl-azulenes without substituents in positions 2 or 8 assume the *anti*-planar configuration. In 1-acetyl-azulenes carrying a methyl group in position 8, addition of a proton to the carbon centre 1 is the preferred route of protonation, as a consequence of the accompanying strain release.

Laboratorium für Organische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Darmstadt

Fruit and Vegetable Chemistry Laboratory
US Department of Agriculture, Pasadena,
California, USA

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. SCHMID & E. HEILBRONNER, *Helv.* **37**, 2018 (1954).
- [2] J. SCHULZE & F. A. LONG, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 322 (1964).
- [3] DORIS MEUCHE, B. B. MOLLOY, D. H. REID & E. HEILBRONNER, *Helv.* **46**, 2483 (1963).
- [4] J. SCHULZE & F. A. LONG, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 364; W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **46**, 1929 (1963).
- [5] A. STREITWIESER JR., J. I. BRAUMAN & C. A. COULSON, Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Oxford 1965.
- [6] DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, 1965 (1962).
- [7] E. A. BRAUDE & E. S. WAIGHT, The Relationship between the Stereochemistry and Spectroscopic Properties of Organic Compounds, in: *Progress in Stereochemistry*, Vol. I [W. KLYNE, Edit.], London 1954, S. 145.

- [8] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, Ithaca 1960, S. 260.
[9] E. HEILBRONNER & R. GERDIL, *Helv.* **39**, 1996 (1956).
[10] K. HAFNER, H. PELSTER & J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 62 (1961); K. HAFNER, A. STEPHAN, C. BERNHARD, *ibid.* **650**, 42 (1961).
[11] J. E. ELVIDGE & R. G. FORSTER, *J. chem. Soc.* **1963**, 590; D. G. KOWALEWSKI & V. J. KOWALEWSKI, *J. molec. Physics* **4**, 331; **9**, 319 (1965).
[12] K. HAFNER & C. BERNHARD, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 108 (1959).
[13] K. HAFNER & K. L. MORITZ, *Liebigs Ann. Chem.* **656**, 40 (1962).
[14] D. DREYER & K. HAFNER, unveröffentlichte Arbeiten.
[15] K. HAFNER & G. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **672**, 194 (1964).
[16] D. H. REID, W. H. STAFFORD & W. L. STAFFORD, *J. chem. Soc.* **1958**, 1118.
[17] K. HAFNER, H. PELSTER & J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 62 (1961).

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke)

Livres reçus par la Rédaction :

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis)

Proceedings of the 8th International Conference on Coordination Chemistry, Vienna 7–11 September 1964. Edited by V. GUTMANN, Technical University of Vienna, 449 p., 15 × 21 cm. In Commission: Springer-Verlag, Wien/New York 1964.

Introduction à la Physique et à la Chimie nucléaires. Par B. G. HARVEY, Lawrence Radiation Laboratory, Université de Californie. Traduit et adapté par J. VALENTIN, Docteur ès Sciences, Laboratoire Joliot-Curie. Préface de J. TEILLAC, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Directeur de l'Institut du Radium. X × 349 p., 148 fig., 16 × 25 cm. Dunod, Paris 1964. Prix broché Ffr. 34.–, relié toile (avec hors texte encarté donnant la table des nucléides) Ffr 46.–.

Chemie. Von Dr. sc. nat. HANS RUDOLF CHRISTEN, 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben im Auftrag der Vereinigung Schweiz. Naturwissenschaftslehrer. 512 p., 17 × 23 cm. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1964.

Sitzungsberichte der Konferenz über Verfahren zur Herstellung und Aufbewahrung markierter Moleküle, Brüssel, 13.–16. November 1963. XXIV + 1359 p., 17 × 25 cm. Bericht Eur. 1625 e., erhältlich bei: Zentralvertriebsbüro der Veröffentlichung der Europäischen Gemeinschaften, Luxemburg, Metzger Platz 2, und Presses Académiques Européennes, 98, Chaussée de Charleroi, Bruxelles. Preis Belg.Fr. 1000.
