16. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 122. Mitteilung¹).

Azulenaldehyde und Azulenketone: Die polarographische Reduktion von sterisch gehinderten Azulenketonen^{1a})

von R. Gerdil und E. Heilbronner.

(13. XII. 56.)

Im Anschluss an die früher beschriebene²) polarographische Reduktion des Azulenaldehyds Lactaroviolin ($C_{15}H_{14}O$, 4-Methyl-7-isopropenyl-azulen-1-aldehyd) soll in der vorliegenden Arbeit über polarographische Untersuchungen berichtet werden, die an den folgenden,



¹) 121. Mitteilung: Helv. 39, 2118 (1956).

^{1a})Vorhergehende Mitteilung über Azulenaldehyde und Azulenketone: E. Heilbronner & R. Gerdil, Helv. **39**, 1996 (1956).

²) E. Heilbronner & R. W. Schmid, Helv. 37, 2018 (1954).

uns von Herrn Prof. Dr. *Pl. A. Plattner* in grosszügiger Weise zur Verfügung gestellten Azulenketonen³) ausgeführt wurden: 1-Acetylazulen (I), 1-Methyl-3-acetyl-azulen (II), 2-Methyl-1-acetyl-azulen (III)⁴), 3-Acetyl-guaj-azulen (IV), 3-Benzoyl-guaj-azulen (V), 1,3-Diacetyl-azulen (VI) und 2-Methyl-1,3-diacetyl-azulen (VII)⁵).

Ergebnisse.

Von jeder der Verbindungen I bis VII wurde nach einer bereits eingehend beschriebenen Methodik²)⁶) eine Reihe von Polarogrammen im pH-Bereich von ca. 2 bis 13 und in Grundlösungen bestehend aus Puffergemischen nach H. T. S. Britton & R. A. Robinson⁷) mit einem Zusatz von 50 % Äthanol aufgenommen.

Die Verbindungen I bis und mit V weisen im gesamten untersuchten pH-Bereich eine erste Stufe (1) auf, deren Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ zwischen pH 2 und ungefähr 8 linear vom pH abhängt ($\partial E_{\frac{1}{2}}^{(1)}/\partial pH \approx -70 \text{ mv/pH}$), um dann im stärker alkalischen Gebiet (pH > ca. 9) einem vom pH unabhängigen Grenzwert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ zuzustreben.

Extrapoliert man die Halbstufenpotentiale $E_{\pm}^{(1)}$ – wie sie im pH-Bereich zwischen pH = 2 und pH = 8 gemessen wurden – auf den pH = 0, so erhält man einen als charakteristisches Halbstufenpotential $E_{\pm}^{(1)\circ}$ bezeichneten Wert.

Neben der Stufe (1) weisen die Verbindungen VI und VII eine zweite Stufe (2) auf, deren Halbstufenpotential $\mathbf{E}_{z}^{(2)}$ in jenem Gebiet, in dem man diese Stufe (2) beobachten kann, vom pH der Grundlösung abhängt. Während diese pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $\mathbf{E}_{z}^{(2)}$ für die Verbindung VII gleich jener des Halbstufenpotentials $\mathbf{E}_{z}^{(2)}$ linear ist, scheint dies für die Verbindung VI nicht mehr der Fall zu sein.

In der Tab. I wurden die für die Verbindungen I bis VII beobachteten Halbstufenpotentiale $\mathbf{E}_{\underline{z}}^{(1)}$ und $\mathbf{E}_{\underline{z}}^{(2)}$ sowie die entsprechenden Diffusionsströme $i_d^{(1)}$ und $i_d^{(2)}$ vereinigt. Eine graphische Darstellung der Halbstufenpotentiale in Funktion des pH's der Grundlösung findet sich für die Verbindungen I bis IV in Fig. 1 und für die Verbin-

³) Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Zimmermann, unveröffentlichte Arbeiten, beschrieben in: K. Zimmermann, Dissertation Eidg. Technische Hochschule, Zürich 1953.

⁴) Diese Verbindung wurde für die vorliegende Arbeit nach einer Methode, die von derjenigen, die *Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Zimmermann*³) angegeben haben, etwas abweicht, neu dargestellt. Vgl. experimenteller Teil.

⁵) Die hier angegebenen Strukturen für die Verbindungen I bis VII sind jenc, die auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials als die wahrscheinlichsten zu betrachten sind. Sie weichen in den Fällen IV und VII von früher vorgeschlagenen Strukturen ab. Vgl. Fussnoten ¹) und ³).

⁶⁾ R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. 37, 1453 (1954).

⁷⁾ H. T. S. Britton & R. A. Robinson, J. chem. Soc. 1931, 1456.

dungen V bis VII in Fig. 2. Die analoge Abhängigkeit des Diffusionsstromes $i_a^{(l)}$ vom pH ist in der Fig. 3 für die Verbindungen I bis VII angegeben.



Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{4}}^{(1)}$ und $E_{\frac{1}{4}}^{(2)}$, dargestellt in Funktion des pH's der Grundlösung.

Aus den in der Tab. I sowie in den Fig. 1 und 2 angegebenen Halbstufenpotentialen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ lassen sich über die Berechnung der Regressionsgeraden für die zwischen pH = 2 und pH = 8 gefundenen Werte von $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ in Funktion des pH und durch Ausmittelung jener Werte, die für pH > 9 erhalten wurden, die in der Tab. II vereinigten charakteristischen Grössen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$, $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ * und $\partial E_{\frac{1}{2}}^{(1)}/\partial pH$ sowie deren Fehler ermitteln.

Tabelle I.

Halbstufenpotentiale und Diffusionsströme.

Alle Diffusionsströme wurden auf eine Standardkonzentration von $5,00 \cdot 10^{-4}$ umgerechnet. Die Halbstufenpotentiale sind in mv gegenüber NCE⁸), die Diffusionsströme in μ amp angegeben. Die Standardabweichung beträgt ± 7 mv für die Halbstufenpotentiale und ca. $\pm 0,08$ μ amp für die Diffusionsströme.

1-Acetyl-azulen (I)					1-1	Meth	iyl-	3-ace	tyl-azı	-azulen (II)			
р Н 9)	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	i _d ⁽¹⁾		pH	[– E	$\frac{(1)}{\frac{1}{2}}$	i	(1) d	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	8)	i ⁽²⁾ d	
2,35	1018	1,70	G*) 2,3	35	9'	73	0	,81	1064	.	0,81	\mathbf{G}
3,15	1079	1,62	G	3,1	15	10	26	0	,81	1098	;	0,81	G
3,71	1116	1,55	G	4,0	08	11	02	1	,39				G
4,10	1132	1,51	G	4,9	95	11	65	1	,33				G
4,95	1192	1,35	G	5,7	77	12	24	1	,25				G
5,81	1256	1,32	G	6,9	96	13	11	1	,20				G
6,35	1291	1,28	G	7,8	83	13	74	1	,24				G
7,15	1346	1,23	G	8,	31	13	95	1	,12				G
7,91	1382	1,16	G	9,4	4 9	14	16	1	,10				G
8,70	1390	1,08	G	10,	20	14	10	1	,09				G
9,37	1397	1,08	G	10,9	95	14	23	1	.,09				G
10,30	1398	1,06	G	11,	59	14	23	1	,09				G
11,00	1399	1,06	G	12,	52	14	23	1	,10				G
11,88	1396	1,06	G					ł					
12,43	1390	1,04	G										
*) G	- Zusat	z von G	elatine	als Max	xim	aunt	erdr	ücl	ær.				
2-Met az	hyl-1-ae ulen (III	etyl-	3-Ace	etyl-guaj	j-az	ulen	(IV)	3-I	Senzoy	l-gu	aj-azul	en (V)
pH9)	$-E^{(1)}_{\frac{1}{2}}$	i ⁽¹⁾	pH9)	$- E_{rac{1}{2}}^{(1)}$	i	(1) d			pHs	') - 1	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	i _d ⁽¹⁾	
2,35	1053	2,02	2,35	1084	1	,90	G	ļ	2,3	5 9	964	1,90	
3,32	1133	1,60	3,15	1135	1	,66	G	ŀ	3,1	5 10)23	1,94	1
4,10	1182	1,56	3,71	1170	1	,43	G	ł	3,7	1 10)59	1,90	
4,43	1210	1,38	4,08	1193	1	,37	G	1	4,0	6 10	088	1,76	
5,27	1263	1,12	4,95	1236	1	.,31	G	i r	4,9	5 11	142	1,76	1
6,02	1302	0,96	5,77	1301	1	,31	G	ł	5,7	7 12	200	1,70	G
6,50	1342	0,88	7,08	1388	1	.,35	G	1	7,0	8 12	299	1,68	G
7,35	1394	0,88	8,31	1476	1	.,28	G	ŕ	7,9	8 1	376	1,66	G
8,26	1443	0,88	9,52	1500	1	1,17	G	4 F	8,6	$2 \mid 1_{1}$	428	1,66	G
9,18	1475	0,84	11,10	1520	1	1,15	G	¥	9,5	$2 \mid 1$	461	1,60	G
10,20	1492	0,84	12,11	1525	1	1,11	G	*	10,3	1 1	484	1,49	G
11,64	1484	0,80			1				11,0	8 1	511	1,39	G
12,10	1485	0,84		1					12,1	.1 1	519	1,17	G
12,85	1481	0,78					1		12,5	$52 \mid 13$	523	1,06	G

⁸) NCE = normale Kalomel-Elektrode.

⁹) Die in dieser Arbeit als pH angegebenen Grössen bedeuten diejenigen unkorrigierten Werte, die nach der unter ⁶) angegebenen Methode mittels einer Glaselektroden-Messkette für die nicht wässerigen Pufferlösungen bestimmt wurden. Sie sind deshalb als nur relative Werte, ohne definite thermodynamische Bedeutung zu betrachten.

	1,3-Diacetyl-azulen (VI)					2-M	ethyl-1,	3-diace	tyl-azul	en (VII	.)
р Н 9)	$-E^{(1)}_{\frac{1}{2}}$	i ⁽¹⁾	$-E^{(2)}_{\frac{1}{2}}$	$i_d^{(2)}$		pH9)	$- E_{rac{1}{2}}^{(1)}$	$\mathbf{i}_{\mathrm{d}}^{(1)}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	i _d ⁽²⁾	
2,35 3,15 4,08 4,95 5,77 6,96 7,83 8,35 9,49 10,20 10,95	2 970 1013 1068 1116 1140 1179 1190 1194 1183 1204 1183	1,47 1,45 1,29 1,30 1,13 0,98 0,99 0,99 0,99 1,00 0,99	1094 1134 1224 1332		G G G G G G G G G G G G G G G G G G G	2,35 3,15 3,71 4,98 4,95 5,77 7,08 7,98 8,62 9,52 10,31	2 1027 1089 1124 1150 1203 1243 1284 1284 1284 1283 1287 1288	$1,58 \\ 1,49 \\ 1,42 \\ 1,38 \\ 1,33 \\ 1,27 \\ 1,07 \\ 1,07 \\ 1,07 \\ 1,05 \\ $	1127 1193 1229 1264 1324 1387	1,58 1,49 1,42 1,38 1,33	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6
$ \begin{array}{c} 11,60\\ 11,88\\ 12,50\\ \hline \end{array} $	$ 1182 \\ 1182 \\ 1191 $	$0,99 \\ 1,07 \\ 1,02$			G G G	$ \begin{array}{c} 11,10\\ 11,75\\ 12,52 \end{array} $	$1287 \\ 1284 \\ 1287$	$1,03 \\ 1,05 \\ 1,03$			G G G

Tabelle I (Fortsetzung).



Abhängigkeit des Diffusionsstromes $i_d^{(1)}$ vom pH der Grundlösung.

Tabelle II.

Charakteristische polarographische Grössen.

Die Halbstufenpotentiale sind in mv gegenüber NCE⁸) angegeben, die Steigung $\partial E_{\frac{1}{2}}^{(1)}/\partial pH$ in mv/pH-Einheit. Die angegebenen Fehler entsprechen einer Sicherheitsschwelle von 95% und beziehen sich auf denjenigen Extrapolationsfehler, der durch die regressionsbedingte Streuung hervorgerufen wird.

Nr.	Verbindung	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$- E_{\frac{1}{2}}^{(1)} *$	$\partial \mathrm{E}_{rac{1}{2}}^{(1)}/\partial \mathrm{pH}$
I II	1-Acetyl-azulen 1-Methyl-3-acetyl-azulen	${861 \pm 11 \over 799 \pm 8}$	$1396 \pm 10 \\ 1423$	68 74
	2-Methyl-1-acetyl-azulen	906 ± 19	1486 ± 11	70 85
V	3-Acetyi-guaj-azulen 3-Benzoyl-guaj-azulen	920 ± 10 788 ± 16	1523 ± 40 1518 ± 15	
VI	1,3-Diacetyl-azulen	837 ± 8	1189 ± 20	56
VII	1,3-Diacetyl-2-methyl-azulen	873 ± 24	1286 ± 5	67
		$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)o}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}*$	$\partial \mathrm{E}_{rac{1}{2}}^{(2)}/\partial \mathrm{pH}$
VII	1,3-Diacetyl-2-methyl-azulen	952 ± 13		75

Die für die nachstehende Diskussion nützlichen MO-theoretischen Berechnungen wurden in der üblichen Hückel'schen Näherung¹⁰) (Gleichsetzung aller Coulomb-Integrale (α) und aller Bindungs-Integrale (β) zwischen gebundenen AO's, Vernachlässigung aller Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen AO's, Overlap-Integrale S_{rs} = δ_{rs}) ausgeführt²), wobei für die Carbonylgruppe die von R. D. Brown¹¹) vorgeschlagenen Parameterwerte Verwendung fanden: $\alpha_{\rm C} = \alpha$; $\alpha_{\rm O} =$ $\alpha + 2\beta$; $\beta_{\rm CO} = \sqrt{2}\beta$. Die so berechneten Ladungsdichten $q_{\rm r}$, Bindungsordnungen $p_{\rm rs}$ und freien Valenzen $F_{\rm r}^{12}$) der π -Elektronensystem-Modelle a, b und c sind in den folgenden Diagrammen zusammengefasst. Ausserdem sind in der Tab. III die Quadrate der Koeffizienten $c_{\rm fr}$ und $c_{\rm 7r}$ der Linearkombinationen $\Phi_{\rm 6} = \sum_{\rm c} c_{\rm 6r} \chi_{\rm r}$ und $\Phi_{\rm 7} = \sum_{\rm c} c_{\rm 7r} \chi_{\rm r}$,



d. h. der obersten besetzten MO Φ_6 und der untersten unbesetzten MO Φ_7 für das π -Elektronensystem-Modell *a* in Funktion der Laufzahlen r = a, b, ..., l angegeben.

¹⁰) E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

¹¹) Vgl. R. D. Brown, Quart. Rev. 6, 63 (1952).

¹²) Für den Parameter N der Formel $F_r = N - \sum_s p_{rs}$ wurde der Wert $N = \sqrt{3}$ angenommen.

		unu 071 0	
r	e_{6r}^2	e_{7r}^2	$\Delta c_{r}^{2} = c_{7r}^{2} - c_{6r}^{2}$
a	0,050	0,007	- 0,043
b	0,048	0,020	-0,028
е	0,202	0,004	-0,198
d	0,056	0,042	-0,014
е	0,022	0,230	+0,208
f	0,107	0,000	-0,107
g	0,002	0,236	+0,234
ĥ	0,088	0,030	-0,058
i	0,053	$0,\!175$	+0,122
j	0,025	0,114	+0,089
k	0,314	0,007	-0,307
1	0,033	0,136	+0,103
	1	1 1	



Quadrate der Koeffizienten c_{6r} und c_{7r} der MO's Φ_6 und Φ_7 des Modells a.



Ladungsdichten (q_r) , Bindungsordnungen (p_{rs}) und freie Valenzen (F_r) der Modelle a, b und c. (Die nicht eingeklammerten Werte der unteren Schemata beziehen sich auf das Modell b, die eingeklammerten auf c.)

Diskussion der Ergebnisse.

In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe^{1a}) wurde an Hand von Absorptionsspektren gezeigt, dass die Koplanarität der Carbonylgruppe mit dem Azulenkern in den Verbindungen III, IV, V und VII aufgehoben ist. Die somit eingeschränkte Resonanz muss sich nun auch auf die anderen, mit den Energieverhältnissen des π -Elektronensystems verknüpfbaren Eigenschaften dieser Molekeln in dem Sinne auswirken, dass für die in ihrer Koplanarität behinderten Molekeln die experimentell gefundenen Werte von den für ein ebenes Modell berechneten in voraussagbarer Weise abweichen. Die in dieser Arbeit bestimmten polarographischen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)\circ}$, $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ und die im Infraroten beobachtbaren Schwingungsfrequenzen \tilde{v}_{CO} der Carbonylgruppe lassen sich zwanglos im oben genannten Sinne deuten und stützen somit die in der zitierten Arbeit¹^a) gezogenen Schlussfolgerungen betreffend die Geometrie der untersuchten Verbindungen.

Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)o}$. Die dem charakteristischen Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)o}$ zuzuordnende potentialbestimmende Primärreaktion (A) lässt sich, am Beispiel von I formuliert, wie folgt schematisieren¹³)⁶):



Dieser im wesentlichen reversiblen Reaktion A (vgl. die Steigungen $\partial E_2^{(1)}/\partial p H^{14}$)) schliesst sich im sauren Gebiet eine zweite, irreversible Reaktion B an, in welcher das Radikal VIII beim herrschenden Potential und unter zusätzlichem Verbrauch eines Protons wahrscheinlich zum 1-Hydroxyäthyl-azulen weiter reduziert wird.



Graphische Darstellung der charakteristischen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)\,\circ}$. Die um die Werte von $E_{\frac{1}{2}}^{(1)\,\circ}$ geschlagenen Kreise haben einen Durchmesser, der dem jeweiligen Extrapolationsfehler an der 95%-Sicherheits-Schwelle entspricht. Diese Figur erlaubt abzuschätzen, welche Unterschiede zwischen den $E_{\frac{1}{2}}^{(1)\,\circ}$ -Werten als gesichert zu betrachten sind.

¹⁴) Erwartungswert für völlig reversible Primärreaktion A: $\partial E_{k}^{(1)}/\partial pH = 59$ mv.

¹³) Vgl. R. Pasternak, Helv. **31**, 753 (1948); L. Holleck & H. Marsen, Z. Elektrochem. **57**, 301, 944 (1953).

Der kurze dicke Strich, der in VIII die Hydroxygruppe vom restlichen System abtrennt, soll andeuten, dass wir im folgenden als grobe Annäherung die Voraussetzung machen wollen, diese Gruppe sei vom π -Elektronensystem der Zwischenverbindung VIII konjugativ abgetrennt (Konjugations-Barriere).

Substituiert man nun I mit Alkylgruppen, so wird dadurch das Gleichgewicht A und damit auch $E_2^{(1)o}$ beeinflusst. Zur theoretischen Erfassung dieses Einflusses sollen zwei Annahmen gemacht werden, die sich bereits in früheren Arbeiten bewährt haben²)⁶) und die insbesondere für den vorliegenden Fall als gute Näherung gelten dürfen:

1. Durch die Substitution soll ausschliesslich der Enthalpieterm ΔH_A der dem Gleichgewicht A zukommenden Grösse $\Delta G_A = \Delta H_A$ - $T\Delta S_A$ (die für $E_4^{(1)\,\circ}$ bestimmend ist) verändert werden, wobei ausserdem einzig die Änderungen δW_{π} in den π -Elektronenenergien von I und VIII, die durch die Substituenten hervorgerufen werden, in Betracht zu ziehen sind.

2. Der Einfluss der Alkylgruppen auf die π -Elektronenenergien der Systeme I und VIII geschehe einzig über den induktiven Effekt dieser Gruppen, was sich formell in einer durch die substituierende Alkylgruppe bedingten Änderung der effektiven Kernladungszahl des substituierten Kohlenstoffatoms ausdrückt.

Unter diesen beiden Annahmen lässt sich leicht eine Schätzung jener Änderung $\delta(\Delta G_A)$ der Grösse ΔG_A der Reaktion A berechnen, die durch die Alkylgruppen in den Verbindungen II, III und IV relativ zu I und in VII relativ zu VI hervorgerufen wird.

Dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man entsprechend einer Störungsrechnung, wie sie von C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins vorgeschlagen wurde¹⁵), aus den Ladungsdichten q_r der Modelle für I und VIII die Änderungen $\delta(\varDelta G_A)$ von $\varDelta G_A$ wie folgt berechnet:

$$\delta (\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{A}}) = \delta \mathbf{W}_{\pi} = \sum_{\mathbf{r}} '(\mathbf{q}_{\mathbf{r}}(\mathbf{VIII}) - \mathbf{q}_{\mathbf{r}}(\mathbf{I})) \,\delta \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{r}}, \tag{1}$$

wobei man $\delta \alpha_r$ als für alle Alkylgruppen gleich annimmt. Die Grössen $q_r(VIII)$ wurden dem Modell *b*, die Grössen $q_r(I)$ dem Modell *a* (siehe Seite 146) entnommen, und die Summation \sum_{r}' ist über alle substituierten Stellungen der Modelle I und VIII auszuführen.

Diese Grössen $\delta(\Delta G_A)/\delta \alpha_r$ wurden in der Tab. IV zusammen mit

den charakteristischen Halbstufenpotentialen $\mathbf{E}_{\frac{1}{2}}^{(1)\circ}$ und den Differenzen $\varDelta \mathbf{E}_{\frac{1}{2}}^{(1)\circ}$

$$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)\,0} = E_{\frac{1}{2}}^{(1)\,0} \text{ (Verbindung Y)} - E_{\frac{1}{2}}^{(1)\,0} \text{ (I resp. VI)}$$
(2)
Y = II, III, IV, VII

angegeben.

¹⁵) C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins, Proc. roy. Soc. A **191**, 39 (1947); **192**, 16 (1947); **193**, 447 (1948).

Verbindung	$- E_{\frac{1}{2}}^{(1) o}$ in mv	⊿E ^{(1) o} in mv	$\sum_{\mathbf{r}}'(\mathbf{q_r}(\mathbf{VIII}) \cdot \mathbf{q_r}(\mathbf{I}))$
I	861	0	0
II	799	+62	-0,011
III	906	-45	-0,186
IV	926	-65	+0,135
VI	837	0	0
VII	873	+40	- 0,186
		1	

Tabelle IV.

Die für ebene Modelle der Verbindungen I, II, III, IV, VI und VII vorausberechnete und die effektiv beobachtete Reihenfolge der charakteristischen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)o}$ verhalten sich zueinander wie folgt:

	nach negativeren Halbstufenpotentialen (schwerer reduzierbar)					
Theorie	щ	II ·	I	IV		
Experiment		'n	Ì	ÌIII	ÌV	
Theorie	VII		-			
Experiment		VI	VII			

Wie erwartet, unterscheidet sich die berechnete von der experimentell gefundenen Reihenfolge qualitativ in dem Sinne, der bei sterischer Hinderung der Koplanarität in den Verbindungen III, IV und VII zu erwarten ist, indem die sterisch gehinderten Verbindungen schwerer reduzierbar sind, als man es für die entsprechenden koplanaren Modelle erwarten sollte. Dabei ist aber einzig die Tatsache als hinweisend zu bewerten, dass sich III bzw. VII schwerer als I bzw. VI reduzieren lassen, während den absoluten Grössen der Faktoren $\delta(\Delta G_A)/\delta \alpha_r$ wohl kaum ein zu grosses Gewicht beigelegt werden darf.

Dass das Hinausdrehen der Carbonylgruppe aus der Ebene des Azulenkerns eine Erschwerung der Reduktion zur Folge haben muss, lässt sich aus der Änderung der Bindungsordnung Δp_{bc} zwischen den AO's b und c (vgl. Modell *a*, Seite 146) beim Übergang von I nach VIII ablesen. Δp_{bc} beträgt + 0,151 und entspricht somit einer Zunahme der Bindungsordnung. Damit reagiert aber das Produkt der Reaktion A (Modell *b* des Radikals VIII) empfindlicher auf eine Verdrillung der Bindung zwischen den AO's b und c als das Edukt (Modell *a* der Verbindung I), und das Reduktionspotential verschiebt sich deshalb mit zunehmender Verdrillung der entsprechenden Bindung zusehends nach negativeren Werten.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass in der sterisch nicht in ihrer Koplanarität eingeschränkten Verbindung II, in Übereinstimmung übrigens mit der theoretischen Vorhersage, die (-I)-aktive Methylgruppe die Reduktion der Verbindung relativ zu jener der nicht substituierten Verbindung I erleichtert. Die Erklärung liegt darin, dass – bedingt durch das Vorliegen ungeradzahliger Ringe und die dadurch verursachte inhomogene Verteilung der π -Elektronen über die AO's des nicht alternierenden π -Elektronensystems – die Elektronendichte q_r am substituierten Kohlenstoffatom r nicht wie bei den alternierenden Carbonylverbindungen während der Reaktion A praktisch konstant bleibt, sondern sich je nach der Topologie des π -Elektronensystems und der Zahl der es besetzenden π -Elektronen stark ändert.

Ist die für den Übergang von I nach VIII definierte Änderung Δq_r der Ladungsdichte am AO r positiv, so wird die Reduktion durch einen (-I)-aktiven Substitutuenten erschwert; ist Δq_r – wie für die Stellung 3 des 1-Acetylazulens (entspricht e im Modell *a* der Seite 146) – negativ, so wird die Reduktion durch einen solchen Substituenten erleichtert.

Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ *. Als reversible Primärreaktion (B), welche das pH-unabhängige Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ * bestimmt, kann – am Beispiel von I dargestellt – die direkte Einlagerung eines Elektrons in das unterste unbesetzte MO Φ_7 des π -Elektronensystems von I angenommen werden, wodurch intermediär das Anion IX gebildet wird. Dieses reagiert dann in einem zweiten Schritt mit dem Wasser der Grundlösung weiter¹⁶).



Auch hier lässt sich, ganz analog wie für das Halbstufenpotential $E_{\underline{k}}^{(1)\circ}$ und unter den gleichen vereinfachenden Voraussetzungen, jene relative Änderung $\delta(\varDelta G_B)$ für ein koplanares Modell berechnen, die die freie Reaktionsenthalpie $\varDelta G_B$ der Primärreaktion B durch Substitution von I mittels Alkylgruppen in den verschiedenen Stellungen der Molekel erfährt. Eine Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt:

$$\delta(\Delta \mathbf{G}_{\mathrm{B}}) = \delta \mathbf{W}_{\pi} = \sum_{\mathbf{r}}' \mathbf{c}_{7\,\mathbf{r}}^{2} \cdot \delta \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{r}}, \qquad (3)$$

worin die c_{7r} die Koeffizienten der Linearkombination $\Phi_7 = \sum_r c_{7r} \chi_r$ der untersten unbesetzten MO des Modells *a* bedeuten (vgl. Tab. III).

Im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen für das Halbstufenpotential $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(1)}$ ergibt die MO-Theorie, dass beim Übergang von

¹⁶) A. Maccoll, Nature 163, 178 (1949). Vgl. auch ⁶)¹⁹).

I nach IX in der Primärreaktion (B) sich die Bindungsordnung p_{cb} praktisch nicht ändert ($\Delta p_{cb} = +0,009$). Es steht deshalb zu erwarten, dass das Halbstufenpotential $E_{2}^{(1)}*$ in erster Näherung nicht von der sterischen Beeinträchtigung der Koplanarität zwischen Carbonylgruppe und Azulenkern abhängt und dass deshalb die berechneten Grössen $\delta(\Delta G_{B})$ und die gefundenen Halbstufenpotentiale $E_{2}^{(1)}*$ einander parallel gehen.

Wie Tab. V und Fig. 5 zeigen, wird diese Voraussage innerhalb der durch die Fehler der Messungen und die willkürlichen Vereinfachungen der hier verwendeten Theorie gesteckten Grenzen bestätigt.

Verbindung	$- E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ in mv	$\begin{array}{c} \varDelta E_{\frac{1}{2}}^{(1)*} \\ \text{in mv} \end{array}$	$\sum_{r}' e_{7r}^2$
I	1396	0	0
П	1423	-27	0,007
111	1486	- 90	0,136
IV	1523	-127	0,267
VI	1189	0	0
VII	1286	-97	0.136

Tabelle	v.



Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{CO}$. Die Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{CO}$ der Carbonylgruppe in den Verbindungen I bis VII sind in der Tab. VI zusammengestellt worden. Sie wurden Infrarotspektren entnommen, die mittels eines *Perkin-Elmer* Double Beam Spektrophotometers (Modell XXI) an den in Kaliumbromid gelösten Verbindungen gemessen worden waren¹⁷).

¹⁷) Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Aufnahme der Infrarotspektren.

Berechnet man aus den MO-theoretischen Daten der Modelle aund c die Grösse $\sum_{r}'(q_r(X) - q_r(I))$, wobei die Ladungsdichten $q_r(X)$ die Ladungsdichten des koplanaren, dem Modell c entsprechenden hypothetischen Kations X bedeuten und die Summation Σ' wiederum



über die durch Alkylgruppen substituierten Stellungen zu nehmen ist, so sollte – wie bereits früher beschrieben worden ist²) – diese Grösse in erster Näherung den Werten \tilde{v}_{CO} der Tab. VI dann parallel gehen, wenn keine der dort angegebenen Verbindungen in ihrer Koplanarität eingeschränkt wäre.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\rm CO}$ in cm ⁻¹	$\varDelta \widetilde{v}_{\mathrm{CO}} $ in $\mathrm{em^{-1}}$	$\sum_r'(q_r(X)-q_r(I))$
I II III IV	1635 1624 1638 1643	$0 \\ -11 \\ +3 \\ +8$	$0 \\ -0,054 \\ -0,312 \\ -0,022$
V	1622, 1613		
VI VII	1647 1655, 1665	0 ca. +13	0 - 0,312

Tabelle VI.

Betrachtet man hier die Änderung Δp_{bc} der Bindungsordnung p_{bc} beim Übergang von I nach X, wie sie sich auf Grund der Modelle *a* und *c* berechnen lässt, so zeigt sich, dass Δp_{bc} den positiven Wert + 0,240 aufweist, d. h. dass das Kation X durch eine Verdrillung der entsprechenden Bindung stärker destabilisiert wird als die Ausgangsverbindung I. Die hypothetische Abdissoziation des Sauerstoffanions O^{\ominus} aus der, dem Modell *a* entsprechenden Molekel würde somit erschwert und die zur Streckschwingung der Carbonylgruppe gehörige Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{CO}$ erhöht. Man hat deshalb zu erwarten, dass ähnlich wie bei den Halbstufenpotentialen $E_{2}^{(1)\circ}$ die Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{CO}$ der Carbonylgruppe von den, unter der impliziten Annahme eines koplanaren Modells berechneten Erwartungswerten in dem Sinne abweichen, dass die beobachteten Frequenzen in den sterisch gehinderten Verbindungen III, IV und VII relativ zu den berechneten Frequenzen bei höheren Werten zu liegen kommen.

Wie die Tab. VI zeigt, verhalten sich die beobachtete und die berechnete Sequenz in Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen wie folgt:



Auch hier darf höchstens der Reihenfolge, nicht aber den absoluten Werten der Summe $\sum_{r}'(q_r(X) - q_r(I))$ eine Bedeutung zugeordnet werden.

Vergleicht man die beiden Inkremente der Bindungsordnung p_{bc} , die bei der Diskussion der charakteristischen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ einerseits ($\Delta p_{bc} = +0,151$) und der Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{CO}$ andererseits ($\Delta p_{bc} = +0,240$) Verwendung fanden, so ergibt sich, dass beide von gleicher Grössenordnung sind. Dies lässt erwarten, dass sowohl $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ als auch $\tilde{\nu}_{CO}$ in gleicher Weise auf die durch Verdrehung der Bindung zwischen der Carbonylgruppe und dem Azulenkern hervorgerufene Deformation des π -Elektronensystems reagieren. Demzufolge sollte die für sterisch nicht behinderte Carbonylverbindungen beobachtete Parallelität zwischen $\tilde{\nu}_{CO}$ und $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ ¹⁸) im vorliegenden Fall nicht durch die sterische Hinderung der Koplanarität in der Reihe der hier untersuchten Verbindungen gestört werden.

Wie die Fig. 6 zeigt, trifft diese Voraussage mit einer befriedigenden Korrelation der beobachteten Wertepaare $E_{\frac{1}{2}}^{(1)\circ}$, $\tilde{\nu}_{co}$ um die Regressionsgerade ein.





Vergleich der Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ mit den Schwingungsfrequenzen \tilde{v}_{CO} der Carbonylgruppe. Die Kreisdurchmesser entsprechen den Fehlern, wie sie in Fig. 4 angegeben wurden. Die Fehler in den Frequenzen wurden nicht angegeben (Betrag des relativen Standardfehlers ca. ± 2 cm⁻¹).

¹⁸) Für Einzelheiten sei auf Fussnote ²¹) verwiesen.

Experimenteller Teil.

Präparate. Die Darstellung der Verbindungen I bis VII wurde, wie bereits erwähnt, von *Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Zimmermann* beschrieben³). Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle einige von den genannten Autoren gefundene Daten wiedergegeben.

Verbindung	Smp.	Trinitro- benzolat:	0)	Н	
0		Smp.	Ber. Gef.		Ber.	Gef.
I	flüssig	119-120°	84,67	84,31	5,92	5,81
п	$72-73^{\circ}$	$144 - 145^{o}$	84,75	84,90	6,57	6,69
IV	86-870	$126 - 127^{0}$	84,95	84,55	8,39	8,12
[ĺ
VI	187—188°	178-1790	79,22	79,10	5,70	5,60
VII	110-1110	87-880	79,62	79,73	6,24	6,39

Die Verbindung III wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Acetylierung von 2-Methyl-azulen mittels Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Pentan neu dargestellt¹⁸), da sich das uns zur Verfügung gestellte Präparat im Laufe der Zeit offensichtlich zersetzt hatte.

Trinitrobenzolat von III: Smp. 102-104°.

 $\begin{array}{cccccccccc} {\rm C_{19}H_{15}O_7N_3} & & {\rm Ber.\ C\ 57,43} & {\rm H\ 3,81} & {\rm N\ 10,58\%} \\ & {\rm Gef.\ ,,\ 57,45} & {\rm ,,\ 3,72} & {\rm ,,\ 10,58\%} \end{array}$

Polarographische Messungen. Die verwendete Apparatur (Sargent Polarograph Modell XX), Kapillardaten, Pufferlösungen sowie die Methodik der Messung und der pH-Bestimmung wurden bereits früher veröffentlicht²)⁶)¹⁹). Die polarographische Zelle, eine Abänderung des von *M. Kalousek* angegebenen Typs mit getrennter Gegenelektrode²⁰), soll an anderer Stelle beschrieben werden²¹).

Herrn Prof. Dr. Pl. A. Plattner danken wir für die freundliche Überlassung der verwendeten Azulenpräparate.

SUMMARY.

The polarographic half wave potentials and diffusion currents of 1-acetyl-azulene, 1-methyl-3-acetyl-azulene, 2-methyl-1-acetyl-azulene, 3-acetyl-guayazulene, 3-benzoyl-guayazulene, 1,3-diacetyl-azulene and 2-methyl-1,3-diacetyl-azulene have been determined as a function of the apparent pH of the supporting electrolyte.

It has been shown: a) that the comparison of the observed characteristic half wave potential $E_{z}^{(1)\,0}$ for the first, pH dependent polarographic wave and of the vibrational frequency $\tilde{\nu}_{CO}$ of the carbonyl group with the values predicted from MO theory supports the conclusions drawn in a previous paper¹) concerning the steric inhibition of coplanarity in the series of compounds under investigation;

b) that in agreement with theoretical prediction the half wave potentials $E_4^{(1)}$ * for the non pH dependent wave seem to be insensitive

¹⁹) R. W. Schmid, Dissertation Eidg. Technische Hochschule, Zürich 1955.

²⁰) *M. Kalousek*, Coll. Trav. chim. Tchechoslov. 11, 469 (1939).

²¹) R. Gerdil, Dissertation Eidg. Technische Hochschule, Zürich, in Vorbereitung.

to steric inhibition of resonance between the carbonyl group and the azulene nucleus; and

c) that the usual linear regression of the characteristic half wave potential $E_{\pm}^{(1)\circ}$ on the frequency $\tilde{\nu}_{\rm CO}$ for a series of comparable types of carbonyl compounds is still valid in our case, even though some of the molecules investigated are sterically inhibited.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

17. Identité de l'isorauhimbine et de la 3-épi-α-yohimbine par R. Goutarel, A. Hofmann, M.-M. Janot, A. Le Hir et N. Neuss.

(13 XII 56)

L'isorauhimbine a été découverte en 1953 par l'un de nous $(A.H.)^1$) dans le *Rauwolfia serpentina Benth*. Elle a été séparée des autres alcaloïdes de cette plante par chromatographie sur alumine, puis cristallisation sous forme de di-(p-toluyl)-L-tartrate. L'étude de sa constitution a fait l'objet de deux autres publications²). L'isorauhimbine est un isomère de l'yohimbine, pour lequel seule la position du groupement hydroxyle restait à démontrer.

La 3-épi- α -yohimbine a été isolée en 1954 par *E. Schlittler* et ses collaborateurs³), sous le nom d'«alcaloïde 3078», du même *Rauwolfia* serpentina, par chromatographies répétées. La constitution de cet alcaloïde a été ensuite établie: c'est un stéréo-isomère de l'yohimbine⁴) qui ne diffère de l' α -yohimbine (corynanthidine ou rauwolscine) que par la configuration du carbone asymétrique C-3. Ce qui a été démontré par isomérisation de la 3-épi- α -yohimbine (oxydation par le tétracétate de plomb et hydrogénation de l'ammonium quaternaire II obtenu, par le borohydrure de potassium).

Dans l' α -yohimbine (III), l'hydrogène porté par le carbone 3 est axial, donc α du point de vue configuration absolue⁵), il est par conséquent β dans la 3-épi- α -yohimbine.

¹) A. Hojmann, Helv. 37, 314 (1954).

²) A. Hofmann, Helv. **37**, 849 (1954); A. Le Hir, R. Goutarel, M.-M. Janot & A. Hofmann, Helv. **37**, 2161 (1954).

³) F. E. Bader, D. F. Dickel, R. A. Lucas & E. Schlittler, Experientia 10, 298 (1954).

⁴) F. E. Bader, D. F. Dickel, C. F. Huebner, R. A. Lucas & E. Schlittler, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3547 (1955).

⁵) *M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir, G. Tsatsas & V. Prelog, Helv.* **38**, 1073 (1955).