

Zusammenfassung.

Bei der Bildung von Phenyl-naphtyl-carbazol-carbonsäure aus 2,3-Oxynaphtoesäure und markiertem Phenylhydrazin $^{15}\text{NH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ läuft ein gemischter Reaktionsmechanismus ab, bei dem der Carbazolring zu 12% mit dem markierten Stickstoff der Aminogruppe und zu 88% mit unmarkiertem Stickstoff aufgebaut wird.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

238. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

113. Mitteilung¹⁾.

**Azulenaldehyde und Azulenketone:
Die Struktur des Lactaroviolsins²⁾**

von E. Heilbronner und R. W. Schmid.

(2. X. 54.)

Lactaroviolin ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$) ist eine bakteriostatisch wirksame Verbindung³⁾ welche erstmals von *Willstaedt* in reiner Form aus dem echten Reizker (*Lactarius deliciosus L.*) isoliert worden ist⁴⁾. Da der erwähnte Pilz daneben einen blauen Farbstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ ⁵⁾ enthält, der zur Gruppe der Azulene gehört und als Lactarazulen bezeichnet wird, war es naheliegend, auch für das Lactaroviolin eine Azulenstruktur anzunehmen⁶⁾. Der direkte Beweis für diese Annahme wurde von *Karrer, Ruckstuhl & Zbinden* erbracht⁷⁾.

Weitere Arbeiten⁸⁾ führten schliesslich dazu, dem Lactaroviolin eine der folgenden drei Strukturformeln zuzuordnen⁹⁾:

¹⁾ 112. Mitteilung: Chem. & Ind. 1954, 1202.

²⁾ Vgl. vorläufige Mitteilungen: E. Heilbronner, Chim. 8, 97 (1954). Pl. A. Plattner, E. Heilbronner, R. W. Schmid, R. Sandrin & A. Fürst, Chem. & Ind. 1954, 1202.

³⁾ H. Willstaedt & B. Zetterberg, Svensk. Kem. Tidskr. 58, 306 (1946).

⁴⁾ H. Willstaedt, B. 68, 333 (1935). Atti X. Congr. internat. Chim. 3, 390 (1938). Es sei hier darauf hingewiesen, dass *Bachwald* bereits 1886 das Lactaroviolin einer spektroskopischen Untersuchung unterzogen hatte: *Bachwald*, Programm des Gymnasiums zu Plauen, 1886, 18 (zitiert nach H. Willstaedt).

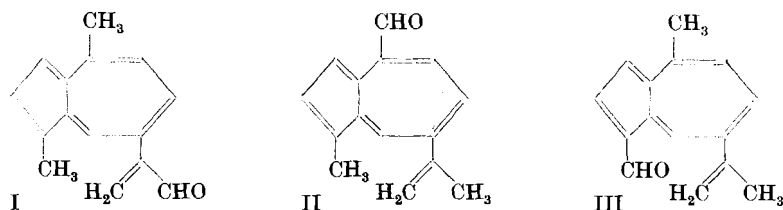
⁵⁾ F. Šorm, V. Benešova & V. Herout, Chem. listy 47, 1856 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 19, 357 (1954). Wir danken Herrn Prof. F. Šorm dafür, dass er uns Einblick in diese Arbeit, vor ihrer Publikation, gegeben hat.

⁶⁾ Dieser Schluss wurde bereits von *Willstaedt* gezogen, der dem Lactarazulen die Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ zugeschrieben hatte.

⁷⁾ P. Karrer, H. Ruckstuhl & E. Zbinden, Helv. 28, 1177 (1945).

⁸⁾ Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Exper. 1, 233 (1945). H. Willstaedt, Svensk. Kem. Tidskr. 58, 23, 81 (1946). Pl. A. Plattner, A. Fürst & R. Sandrin, unveröffentlichte Arbeiten, vgl. dazu: R. Sandrin, Dissertation ETH, Zürich 1950.

⁹⁾ Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Exper. 1, 233 (1945).



Nachdem sich aus dem Lactaroviolin bereits früher durch partielle Hydrierung und chromatographische Reinigung des Reaktionsproduktes eine blaue Farbstoff-Fraktion erhalten liess, deren Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich mit demjenigen des Guajazulens übereinstimmte¹⁾, gelang es durch totale Hydrierung und Hydrogenolyse der Sauerstoff-Funktion das Lactaroviolin in Perhydroguajazulen $C_{15}H_{28}$ überzuführen²⁾. Dadurch ist das den Formeln I bis III zugrunde gelegte Kohlenstoffgerüst und die Lage der exocyclischen Doppelbindung eindeutig bewiesen³⁾.

In der vorliegenden, in drei Abschnitte gegliederten Arbeit soll gezeigt werden, dass die chemischen und physico-chemischen Daten des Lactaroviolins nur mit der, der Formel III entsprechenden Struktur vereinbar sind.

In einem ersten Abschnitt soll über spektroskopische und polarographische Untersuchungen am Lactaroviolin berichtet werden, im zweiten werden mittels der LCAO-MO-Theorie einige für die weitere Diskussion wichtige und Azulenaldehyde im allgemeinen betreffende Grössen berechnet, mittels derer schliesslich im letzten Abschnitt das experimentelle Material gedeutet werden soll.

Die verwendeten Lactaroviolin-Präparate entstammen der Sammlung von Dr. H. Willstaedt⁴⁾. Sie wurden uns in entgegenkommender Weise von Herrn Prof. Dr. K. Myrbäck (Biokemiska Institutet, Stockholm) zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

1. Experimentelle Resultate.

A. Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich. In Fig. 1 ist jeweils das langwelligste Maximum der Absorptionsspektren des in Cyclohexan bzw. Feinsprit gelösten Lactaroviolins in Form der $(E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} \text{ geg. } \lambda)$ -Kurve⁵⁾ angegeben. Im ersten Fall besteht das Maximum aus fünf Banden (a bis e) von denen die letzten beiden nur als

¹⁾ Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Exper. 1, 233 (1945).

²⁾ Identifiziert durch den Vergleich der Dichte, des Brechungsindex und des Ultrarot-Absorptionsspektrens mit einer Probe Perhydroguajazulen erhalten durch totale Hydrierung von Guajazulen. Vgl. Pl. A. Plattner, A. Fürst & R. Sandrin: über diese Arbeiten soll an anderer Stelle berichtet werden.

³⁾ Die genau gleiche Beweisführung für das Vorliegen des Guajazulen-Kohlenstoffgerüsts im Lactaroviolin ist unterdessen von F. Šorm, V. Benešova & V. Herout, Chem. Listy 47, 1856 (1953), veröffentlicht worden.

⁴⁾ Dr. H. Willstaedt starb am 31. 12. 1947.

⁵⁾ $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = D/CL$. (C = Konzentration in mol/lit., L = Schichtdicke in cm, D = optische Dichte = $\log(J_0/J)$, λ = Wellenlänge in μ).

Schulterstellen auftreten. (Vgl. Tab. I, wo λ_{\max} und $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ dieser Banden gemeinsam mit früher von anderen Autoren bestimmten Werten zusammengestellt sind.) Das gesamte Bandensystem ist gegenüber demjenigen des Azulens und dem des Guaj-azulens um

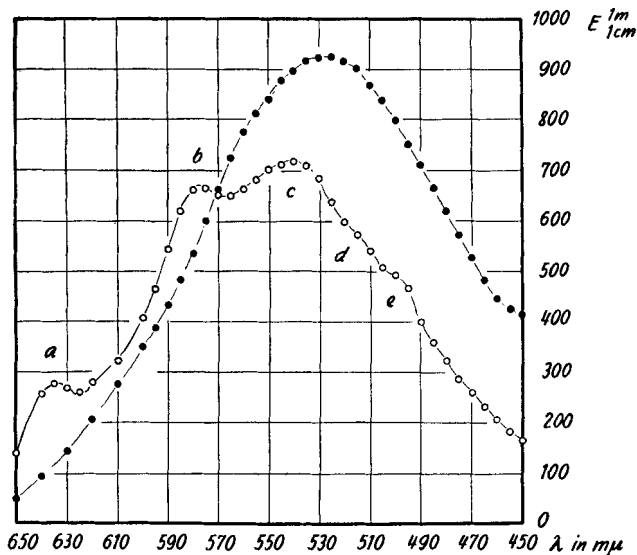


Fig. 1.

Absorptionsspektrum des Lactaroviolins im sichtbaren Spektralbereich.

- Lösungsmittel: Cyclohexan. Lage und Intensität der Banden siehe Tab. I.
 ●-●-● Lösungsmittel: Feinsprit. Lage des Maximums: 527 m μ . $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 920$.

Tabelle I.

Absorptionsspektrum des Lactaroviolins im sichtbaren Spektralbereich. Alle Wellenlängen verstehen sich in m μ . Lösungsmittel: Petroläther (P) oder Cyclohexan (C).

| Autor | Lit. | Meth. 1) | Lsg. | Banden | | | | |
|--------------|------|-------------|------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| | | | | a | b | c | d | e |
| Bachwald . | 2) | vis. | P | 635—626 | 582—561 | 543—530 | 512—487 | |
| Willstaedt . | 3) | vis. | P | 634 | 580 | 539 | 503 | |
| Sandrin . . | 4) | vis. | P | 633 m ⁵⁾ | 578 ff | 536 f | | |
| Diese Arbeit | | phot. | C | 635 $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 270$ | 577 $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 665$ | 541 $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 710$ | (514) ⁶⁾ $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 570$ | (496) $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 480$ |

1) Aufnahme-Methode: vis. = visuell beobachtete Spektren, phot. = spektrophotometrisch bestimmte Spektren (Beckman-Spektrophotometer Modell B).

2) Bachwald, Programm des Gymnasiums zu Plauen, 1886, 18. Zitiert nach H. Willstaedt (siehe nächste Fussnote).

3) H. Willstaedt, B. 68, 333 (1935).

4) R. Sandrin, Diss. ETH (1950).

5) Intensitätsbezeichnungen nach Pl. A. Plattner: m = mittel, f = stark, ff = sehr stark.

6) Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen. Die $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ -Werte für diese Schulterstellen sind mit Fehlern von ± 25 behaftet.

39 $m\mu$ bzw. um 62 $m\mu$ hypsochrom verschoben¹⁾ (vgl. Tab. II, Kolonne 3). In einem polaren Lösungsmittel (Feinsprit) erleidet das langwelligste Maximum eine weitere zusätzliche hypsochrome Verschiebung um 14 $m\mu$, wobei die Feinstruktur verschwindet und der Absorptionskoeffizient $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ auf den Betrag 920 erhöht wird. (Lage des Maximums in Feinsprit: $\lambda_{\text{max.}} = 527\text{ }m\mu$.) Diese hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums beim Übergang von einem apolaren Lösungsmittel niedriger DK²⁾ zu einem polaren Lösungsmittel hoher DK, welches ausserdem die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken bietet, steht im Gegensatz zur schwach bathochromen Verschiebung, die man beim analogen Mediumwechsel für die langwelligsten Absorptionsmaxima anderer aromatischer Aldehyde, denen ein alternierendes π -Elektronensystem zugrunde liegt, beobachten kann³⁾.

Tabelle II.

Verschiebungen des langwelligsten Absorptionsmaximums des Azulens und einiger substituierter Azulene beim Übergang in ihre konjugate Säure. Alle Wellenlängen verstehen sich in $m\mu$. Lösungsmittel: Cyclohexan (C) oder 50-proz. Schwefelsäure (S. Sr.).

| Verbindung | Lsg. | $\lambda_{\text{max.}}$ | $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ | $\Delta\lambda_{\text{max.}}$ | Lit. |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------|
| Azulen | C | 580 | 2,54 | 227 | 4) 5) |
| | S. Sr. | 352 ₅ | 4,10 | | |
| Guaj-azulen | C. | 603 | 2,63 | 244 | 5) |
| | S. Sr. | 358 ₅ | 4,04 | | |
| Lactaroviolin | C | 541 | 2,85 | 111 | |
| | S. Sr. | 430 | 3,80 | | |
| Guaj-azulen-1-aldehyd . | C | 590—600 ⁷⁾ | | 173—183 | 8) |
| | Sr. ⁶⁾ | 417 | | | |

Abgesehen von diesem Mediumeffekt hat auch die Acidität des Lösungsmittels einen bedeutenden Einfluss auf Lage und Intensität des langwelligsten Absorptionsmaximums (vgl. Fig. 2 und Fig. 3). Die „hypsochrome Verschiebung“⁹⁾, die den Übergang des Lactaroviolins in seine konjugate Säure begleitet, beträgt 111 $m\mu$, wobei ein rund zehnfacher Anstieg des $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ -Wertes zu beobachten ist (vgl. Tab. II, Kolonnen 4 und 5).

1) Die Verschiebungen beziehen sich jeweils auf die intensivste Bande c des Systems.

2) DK = Dielektrizitätskonstante.

3) Diese Verschiebungen betragen für den Übergang Cyclohexan/Feinsprit: Benzaldehyd: +1 $m\mu$; Zimtaldehyd: +6 $m\mu$; α -Naphtaldehyd: +2 $m\mu$; β -Naphtaldehyd: +1 $m\mu$; 9-Phenanthrenaldehyd: +7 $m\mu$; 9-Anthracenaldehyd: +4 $m\mu$. (Unveröffentlichte Messungen.)

4) *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Helv. 30, 910 (1947).*

5) *L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner, Helv. 35, 1049 (1952).*

6) Sr. = verdünnte Mineralsäure.

7) Entspricht eventuell der Bande b. Vgl. Fussnote 7, Seite 2030.

8) Wir danken Herrn Dr. *D. H. Reid* für die Mitteilung dieser Werte. Vgl. dazu: *W. H. Stafford & D. H. Reid, Chem. & Ind. 1954, 277.*

9) Da es sich bei der zum Lactaroviolin konjugaten Säure um eine neue molekulare Spezies handelt, ist der Term „hypsochrome Verschiebung“ nicht in der ihm üblicherweise zugeordneten Bedeutung zu verstehen.

Wie weiter unten gezeigt wird, erfolgt die Protonenaddition an der Carbonylgruppe und nicht wie bei den alkyli substituierten Azulenen unter Ausbildung eines Azulenium-Ions¹⁾.

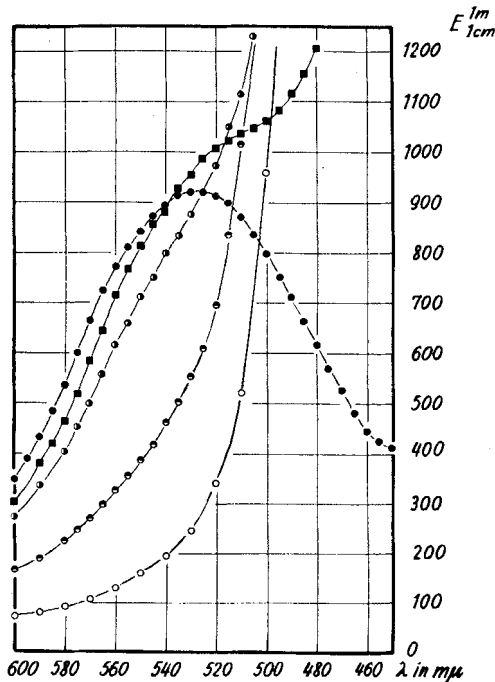


Fig. 2.

Absorptionsspektrum des Lactaroviolins im sichtbaren Spektralbereich.

- Lösungsmittel: Feinsprit.
- Lösungsmittel: 77,5% Feinsprit plus 22,5% verdünnte Schwefelsäure (50-proz.)²⁾, entsprechend einer H_0 ³⁾ von 0,54⁴⁾.
- Lösungsmittel: 65,0% Feinsprit plus 35,0% verd. Schwefelsäure, entsprechend einer H_0 von 0,05.
- Lösungsmittel: 50,0% Feinsprit plus 50,0% verd. Schwefelsäure, entsprechend einer H_0 von -0,60.
- Lösungsmittel: verd. Schwefelsäure.

B. Absorptionsspektrum im ultravioletten Spektralbereich. Fig. 3 zeigt das Absorptionsspektrum des Lactaroviolins in Form seiner $(\log E_{1cm}^{1m} \text{ geg. } \lambda)$ -Kurve für den Bereich 220 $m\mu$ bis 540 $m\mu$. Als Lösungsmittel kamen zur Anwendung: Cyclohexan, Feinsprit, Ameisensäure (99-proz.) und Schwefelsäure (50-proz.). Die beobachteten Maxima wurden, von langen Wellenlängen herkommend, numeriert, wobei das im vorhergehenden

¹⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. **35**, 1036 (1952). E. Heilbronner & M. Simonetta, Helv. **35**, 1049 (1952).

²⁾ Unter verdünnter Schwefelsäure soll in der Legende zur Fig. 2 eine 50-proz. wässrige Schwefelsäure verstanden werden.

³⁾ H_0 = Hammett'sche Säurefunktion. Betreffend Definition siehe L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Seite 267 ff., New York 1940.

⁴⁾ Die Werte der H_0 wurden nach der von L. P. Hammett und Mitarbeitern (Am. Soc. **54**, 2721 (1932), *ibid.* **56**, 827 (1934); Chem. Rev. **16**, 67 (1935)) beschriebenen Methodik mittels o-Nitro-anilin als Indikator bestimmt.

Paragraph besprochene langwelligste Maximum im sichtbaren Spektralbereich die Nummer 1 erhält. Lage und Intensität der einzelnen Maxima sind in der Tab. III zusammengefasst¹⁾.

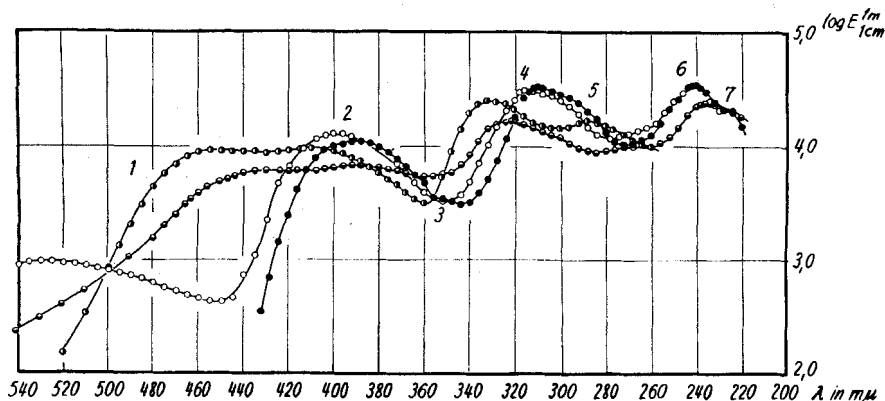


Fig. 3.

Absorptionsspektrum des Lactarovioline im ultravioletten Spektralbereich.

- Lösungsmittel: Cyclohexan.
- Lösungsmittel: Feinsprit.
- Lösungsmittel: Ameisensäure (99-proz.).
- Lösungsmittel: Schwefelsäure (50-proz.).

Lage und Intensität der Maxima siehe Tab. III.

Tabelle III.

Absorptionsspektrum des Lactarovioline im ultravioletten Spektralbereich. Alle Wellenlängen verstehen sich in $m\mu$. Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

| Max. 2) | Lösungsmittel | | | | | | | |
|------------|------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| | Cyclohexan 3) | | Feinsprit | | Ameisensäure | | 50-proz. Schwefelsäure ⁴⁾ | |
| | λ | $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$ | λ | $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$ | λ | $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$ | λ | $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$ |
| 1 | 541 | 2,85 | 527 | 2,96 | 455 ⁵⁾ | 3,97 | 430 ⁴⁾ | 3,78 |
| 2 | 390 ₅ | 4,06 | 398 | 4,10 | 407 ⁵⁾ | 3,98 | 391 | 3,84 |
| 3 | (352) | (3,54) | — | — | — | — | — | — |
| 4 | 311 | 4,53 | 315 | 4,49 | 331 | 4,41 | 323 | 4,27 |
| 5 | (298) | (4,47) | (306) | (4,44) | — | — | 270 | 4,00 |
| 6 | 241 | 4,55 | 242 ₅ | 4,53 | 286 ₅ | 4,22 | 237 | 4,38 |
| 7 | — | — | — | — | — | — | 228 | 4,33 |

1) Die Zuordnung der einzelnen Maxima zueinander erfolgte intuitiv. Für das Maximum 1 des in Cyclohexan gelösten Lactarovioline wurde die Bande c als Referenzpunkt gewählt.

2) Als Maximum Nr. 1 bezeichnen wir jeweils die langwelligste, im sichtbaren Spektralbereich liegende Bande grösster Intensität.

3) Mittelwerte aus zwei unabhängigen Messungen. Mittlerer Fehler $\pm 0,5\text{ m}\mu$ und $-0,02$ Einheiten in $\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}}$.

4) Mittelwerte aus zwei unabhängigen Messungen. Mittlerer Fehler für langwelligstes Maximum $\pm 7\text{ m}\mu$. Sonst wie für Fussnote 3).

5) In Anbetracht der sehr flachen Maxima sind diese Werte mit mittleren Fehlern von $\pm 3\text{ m}\mu$ behaftet.

Von speziellem Interesse ist, dass das Absorptionsspektrum zwischen 220 $m\mu$ und 420 $m\mu$ nur wenig vom Lösungsmittel beeinflusst wird, und dass selbst der Übergang des Lactaroviols in seine konjugate Säure den Charakter des Absorptionsspektrums im ultravioletten Bereich im wesentlichen unberührt lässt¹⁾.

C. Absorptionsspektren im infraroten Spektralbereich. Abgesehen von der Tatsache, dass das Infrarotabsorptionsspektrum des Lactaroviols die für Methyl- und Isopropenylgruppe charakteristischen Banden aufweist (bei 7,2 μ bzw. 11,1 μ), ist vor allem die sehr niedrige Frequenz der Carbonylvalenzschwingung von Interesse. Diese beträgt: $\tilde{\nu}_{CO} = 1658 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man diese Frequenz mit den Frequenzen der Carbonylvalenzschwingungen anderer aromatischer Aldehyde (vgl. Tab. IV, Kolonne 2²⁾), so sieht man, dass sie um 23 cm^{-1} tiefer liegt als jene des 9-Anthracenaldehyds, welcher die tiefste $\tilde{\nu}_{CO}$ -Frequenz der von uns zu Vergleichszwecken untersuchten Aldehyde aufweist.

Tabelle IV.

Carbonyl-Valenzschwingung $\tilde{\nu}_{C=O}$ und charakteristisches Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ des Lactaroviols und einiger aromatischer Aldehyde.

| Verbindung | $\tilde{\nu}_{C=O}$ ³⁾ in cm^{-1} | $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$ | $-E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ in Volt geg. NCE | $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| Lactaroviolin | 1658 | $2\alpha + 2,914 \gamma^6)$ | 0,785 | $\alpha + 3,130 \gamma^6)$ |
| 4,8-Dimethyl-azulen-6- aldehyd | 1705 ⁴⁾ | $2\alpha + 3,082 \gamma^6)$ | | $\alpha + 2,892 \gamma^6)$ |
| Benzaldehyd | 1709 | $2\alpha + 3,051 \gamma$ | 0,911 | $\alpha + 3,051 \gamma$ |
| Zimtaldehyd | 1685 | $2\alpha + 2,941 \gamma$ | 0,591 | $\alpha + 2,941 \gamma$ |
| α -Naphtaldehyd | 1698 | $2\alpha + 2,996 \gamma$ | 0,765 | $\alpha + 2,996 \gamma$ |
| β -Naphtaldehyd | 1701 | $2\alpha + 3,036 \gamma$ | 0,806 | $\alpha + 3,036 \gamma$ |
| 9-Phenanthrenaldehyd | 1697 | $2\alpha + 2,996 \gamma$ | 0,758 | $\alpha + 2,996 \gamma$ |
| 9-Anthracenaldehyd . | 1681 | $2\alpha + 2,914 \gamma$ | 0,506 | $\alpha + 2,914 \gamma$ |

Ihre volle Bedeutung erhält die Interpretation der $\tilde{\nu}_{CO}$ -Frequenz des Lactaroviols allerdings erst im Zusammenhang mit dem charakteristischen Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ der polarographischen Reduktion des Lactaroviols (vgl. Tab. IV, Kolonne 5, sowie folgenden Paragraphen).

D. Polarographische Reduktion. Das Lactaroviolin weist wie die anderen, früher untersuchten aromatischen Aldehyde⁷⁾ bei der polarographischen Reduktion in Britton-Robinson-Puffern⁸⁾, welche 50% Alkohol enthalten, eine erste einelektronige Stufe (1) auf, deren Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ im Bereich $\text{pH} < 9$ linear vom pH abhängt (siehe Fig. 4). Im alkalischen Bereich ($\text{pH} > 9$) wird das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ pH -

¹⁾ Auch dieses Verhalten steht im Gegensatz zu demjenigen anderer aromatischer Aldehyde mit alternierendem π -Elektronensystem.

²⁾ In Tab. IV, Kolonne 3, sind zu Vergleichszwecken die von anderen Autoren für einige aromatische Aldehyde bestimmten ν_{CO} -Frequenzen angegeben.

³⁾ Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff. Die Aufnahmen wurden von Herrn A. Hübscher auf einem „Perkin-Elmer Single Beam Spectrophotometer“ am hiesigen Institut (Leitung Prof. Dr. Hs. H. Günthard) aufgenommen.

⁴⁾ H. Arnold & K. Pahls, B. **87**, 257 (1954).

⁵⁾ M. Hunsberger, Am. Soc. **72**, 5626 (1950).

⁶⁾ Der Einfluss substituierender Alkylgruppen wurde vernachlässigt.

⁷⁾ R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **37**, 1453 (1954).

⁸⁾ H. T. S. Britton & R. A. Robinson, Soc. **133**, 1456 (1931).

⁹⁾ Die oberen Indizes beziehen sich auf die Zugehörigkeit zur entsprechenden Stufe.

unabhängig und nimmt den konstanten Wert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ an. Ferner zeigt sich eine zweite, pH-unabhängige Stufe (2), deren Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ wegen der in diesem Gebiet bereits erfolgenden Wasserstoffabscheidung (siehe abschattiertes Gebiet der Fig. 4) nur ungenau ermittelt werden konnte.

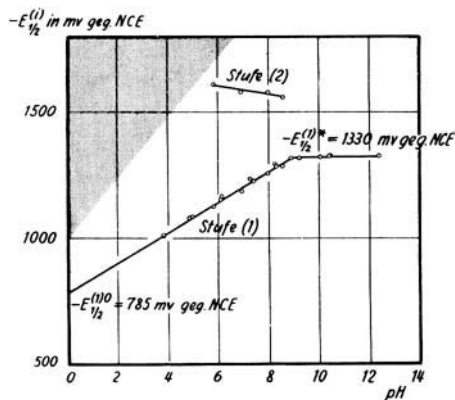


Fig. 4.

Polarographische Reduktion des Lactaroviolins: Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ als Funktion des pH-Wertes der Grundlösung. Alle Potentiale verstehen sich gegenüber der Normal-Kalomel-Elektrode (NCE). Grundlösung: Britton-Robinson-Puffer mit 50-proz. Alkohol (vgl. Experimenteller Teil). Der abschattierte Teil der $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ -pH-Ebene entzieht sich, infolge der in diesem Bereich erfolgenden Wasserstoffabscheidung, den Messungen.

Das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ dieser zweiten Stufe (2) liegt jedoch, im Gegensatz zu den Halbstufenpotentialen der zweiten Stufen anderer aromatischer Aldehyde¹⁾ negativer als $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$, so dass man beim Lactaroviolin kein Verschmelzen der beiden Stufen (1) und (2) beobachten kann. Damit fällt natürlich auch das bei anderen aromatischen Aldehyden beobachtete, charakteristische Absinken des Diffusionsstromes $i_d^{(1)}$ im Übergangsbereich²⁾ dahin. Die Stufe (2) tritt in jenem pH-Bereich, in dem das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ pH unabhängig wird und den Wert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ annimmt, nicht mehr auf (vgl. Fig. 4).

Der Diffusionsstrom $i_d^{(1)}$ der Stufe (1) nimmt zwischen pH 3 und 8 mit zunehmendem pH ab und strebt einem Grenzwert zu (vgl. Tab. V, Kolonne 8).

Die Resultate der polarographischen Messungen sind in Tab. V und in Fig. 4 zusammengestellt. Extrapoliert man die Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ mittels der Methode der kleinsten Quadrate auf den pH Null, so erhält man das charakteristische Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$. Dieses wurde zusammen mit den analog für andere aromatische Aldehyde bestimmten, charakteristischen Halbstufenpotentialen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ in Tab. IV, Kolonne V, vereinigt.

Zusammenfassend lässt sich das polarographische Verhalten des Lactaroviolins wie folgt festlegen:

$$\begin{aligned}
 E_{\frac{1}{2}}^{(1)0} &= -0,785 \pm 0,007 \text{ v geg. NCE}^3) \\
 E_{\frac{1}{2}}^{(1)*} &= -1,328 \pm 0,007 \text{ v geg. NCE} \\
 E_{\frac{1}{2}}^{(2)} &= -1,58 \pm 0,02 \text{ v geg. NCE} \\
 \frac{\partial E_{\frac{1}{2}}^{(1)}}{\partial \text{pH}} &= -0,060 \quad \text{v/pH-Einheit}
 \end{aligned}$$

¹⁾ R. W. Schmid & E. Heilbronner, l. c.

²⁾ L. Holleck & H. Marsen, Z. El. Chem. **57**, 301 (1953).

³⁾ NCE = Normal-Kalomelektrode (normal calomel electrode).

Tabelle V.

Polarographische Reduktion des Lactaroviols. Alle Halbstufenpotentiale verstehen sich in Volt (korrigiert für den Potentialabfall iR) gegenüber NCE. Die Diffusionsströme in μamp beziehen sich auf eine Konzentration von $5,00 \cdot 10^{-4}$ mol/Lit. Lactaroviolin in der Grundlösung. Mittlerer Fehler in den Halbstufenpotentialen: $\pm 0,007$ V (Stufe (1)) $\pm 0,015$ V (Stufe (2)).

| 1. Versuchsreihe | | 2. Versuchsreihe | | 3. Versuchsreihe | | | | | |
|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|--------------------|
| pH | $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ | pH | $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ | pH | $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ | $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ | $i_d^{(1)}$ | $i_d^{(2)}$ | M.U. ¹⁾ |
| 3,82 | 1,015 | 3,85 | 1,008 | 4,96 | 1,088 | | 1,50 | | G |
| 4,85 | 1,080 | 5,00 | 1,086 | 5,80 | 1,122 | 1,61 | 1,28 | 1,3 | |
| 6,12 | 1,167 | 6,10 | 1,154 | 5,80 | 1,125 | | 1,28 | | G ²⁾ |
| 7,27 | 1,236 | 7,40 | 1,228 | 6,93 | 1,186 | 1,58 | 1,20 | 1,2 | |
| 8,30 | 1,287 | 8,25 | 1,297 | 7,98 | 1,254 | 1,58 | 1,08 | 1,0 | |
| 9,20 | 1,318 | 8,90 | 1,320 | 8,55 | 1,285 | 1,56 | 1,22(?) | 1,0 | |
| 10,40 | 1,327 | 10,05 | 1,323 | 10,47 | 1,332 | | 1,06 | | G |
| | | | | 12,4 | 1,329 | | 1,05 | | G |

2. MO-theoretische Berechnungen.

Nach dem üblichen Verfahren der LCAO-MO-Theorie in ihrer *Hückel'schen* Näherung³⁾ wurden für die weiter unten beschriebenen π -Elektronensysteme die Eigenwerte $w_j = (\alpha - E_j)/\gamma$ ⁴⁾ unter Berücksichtigung der üblichen Vereinfachungen⁵⁾ berechnet.

Für die AO's der Carbonylgruppe wurden die folgenden zusätzlichen Parameter verwendet: $\alpha_C = \alpha$, $\alpha_O = \alpha + 2\beta$ und $\beta_{CO} = \sqrt{2}\beta$. Die unkorrigierten Eigenwerte $w_j = (\alpha - E_j)/\beta$ der nach dem Kompositionsprinzip⁶⁾ ermittelten Säkulargleichungen wurden nach einem Verfahren von *Maehly*⁷⁾ auf der programmgesteuerten Rechanlage (*Zuse Z4*) des Institutes für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, (Vorstand Prof. Dr. *E. Stiefel*) berechnet. Die so erhaltenen Eigenwerte w_j wurden für das ursprünglich vernachlässigte Overlap-Integral S_{rs} unter Annahme des numerischen Wertes von 0,25 für S_{rs} zwischen gebundenen AO's r und s nach der Methode von *Wheland*⁸⁾ korrigiert.

¹⁾ M.U. = Maxima-Unterdrücker; G = Gelatine.

²⁾ Wiederholung der vorhergehenden Messung. Zweite Stufe nach Zusatz von Gelatine nicht mehr beobachtbar.

³⁾ *E. Hückel*, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

⁴⁾ Die gestrichelten Grössen wurden alle für das ursprünglich vernachlässigte Overlap-Integral zwischen gebundenen AO's korrigiert.

⁵⁾ Es sind dies: Gleichsetzung aller *Coulomb*-Integrale der Kohlenstoff-2p_z-AO's (α). Gleichsetzung aller Bindungsintegrale zwischen gebundenen AO's (β), Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen AO's und Identifizierung des Overlap-Integrals S_{rs} mit δ_{rs} , dem *Kronecker'schen* Symbol.

⁶⁾ *E. Heilbronner*, Helv. **36**, 170 (1953).

⁷⁾ *H. J. Maehly*, Z. angew. Math. u. Phys. (im Druck).

⁸⁾ *G. W. Wheland*, Am. Soc. **63**, 2025 (1941).

In der Tab. VI wurden die korrigierten Eigenwerte w_j' der LCAO-MO's Φ_j der fünf isomeren Azulenaldehyde (x -Azulenaldehyd mit $x = 1, 2, 4, 5, 6^1$) und in der Tab. VII die analog berechneten und korrigierten Eigenwerte w_j' der fünf isomeren Azulyl-methyle (x -Azulyl-methyl mit $x = 1, 2, 4, 5, 6$) zusammengestellt.

Tabelle VI.Eigenwerte w_j' der x -Azulenaldehyde. Alle Eigenwerte sind korrigiert.

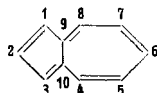
| j \ x | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 12 | +4,739 | +4,399 | +4,894 | +4,593 | +4,399 |
| 11 | +3,734 | +4,000 | +3,734 | +4,000 | +4,214 |
| 10 | +2,993 | +3,153 | +2,625 | +2,757 | +2,812 |
| 9 | +1,252 | +0,983 | +1,598 | +1,535 | +1,246 |
| 8 | +0,619 | +0,919 | +0,744 | +0,492 | +0,905 |
| 7 | +0,433 | +0,279 | +0,126 | +0,350 | +0,124 |
| 6 | -0,527 | -0,426 | -0,437 | -0,470 | -0,426 |
| 5 | -0,746 | -0,800 | -0,737 | -0,732 | -0,756 |
| 4 | -1,019 | -1,013 | -1,040 | -1,027 | -1,013 |
| 3 | -1,174 | -1,176 | -1,172 | -1,182 | -1,186 |
| 2 | -1,456 | -1,458 | -1,457 | -1,461 | -1,462 |
| 1 | -1,668 | -1,666 | -1,667 | -1,664 | -1,664 |

Tabelle VII.Eigenwerte w_j' der x -Azulyl-methyle. Alle Eigenwerte sind korrigiert.

| j \ x | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 11 | +4,626 | +4,399 | +4,748 | +4,511 | +4,399 |
| 10 | +3,667 | +3,801 | +3,685 | +3,878 | +4,000 |
| 9 | +2,903 | +3,055 | +2,620 | +2,717 | +2,766 |
| 8 | +1,066 | +0,904 | +1,251 | +1,270 | +0,905 |
| 7 | +0,456 | +0,655 | +0,669 | +0,458 | +0,880 |
| 6 | +0,216 | 0,000 | -0,182 | 0,000 | -1,190 |
| 5 | -0,616 | -0,425 | -0,461 | -0,535 | -0,426 |
| 4 | -0,800 | -0,899 | -0,752 | -0,743 | -0,800 |
| 3 | -1,035 | -1,013 | -1,096 | -1,049 | -1,013 |
| 2 | -1,196 | -1,209 | -1,190 | -1,239 | -1,255 |
| 1 | -1,486 | -1,482 | -1,482 | -1,473 | -1,472 |

Ausserdem haben wir in Tab. VIII die aus den Eigenwerten w_j' der Tab. VI und VII abgeleiteten π -Elektronenenergien der fünf

¹⁾ Es sei hier an die Numerierung der AO's im Azulenkern erinnert:



isomeren x-Azulenaldehyde ($W_{\pi, \text{Aldehyd}}^{(x)}$), der fünf isomeren x-Azulyl-methyl-kationen ($W_{\pi, \text{Kation}}^{(x)}$) und der fünf isomeren x-Azulyl-methyl-Radikale ($W_{\pi, \text{Radikal}}^{(x)}$) vereinigt (Tab. VIII, Kolonnen 1, 2 und 4).

Schliesslich sind in den Kolonnen 3 und 5 der Tab. VIII die folgenden Differenzen $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}^{(x)}$ und $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}^{(x)}$ für die Stellungen $x = 1, 2, 4, 5$ und 6 der Substituenten am Azulenkernel tabelliert worden:

$$\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}^{(x)} = W_{\pi, \text{Aldehyd}}^{(x)} - W_{\pi, \text{Kation}}^{(x)} \quad (\text{a})$$

$$\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}^{(x)} = W_{\pi, \text{Aldehyd}}^{(x)} - W_{\pi, \text{Radikal}}^{(x)} \quad (\text{b})$$

Tabelle VIII.

π -Elektronenenergien der x-Azulenaldehyde, der x-Azulylmethyl-kationen und der x-Azulyl-methyl-radikale.

| x | $W_{\pi, \text{Aldehyd}}^{(x)}$ | $W_{\pi, \text{Kation}}^{(x)}$ | $\Delta W_{\pi, \text{Kation}}^{(x)}$ | $W_{\pi, \text{Radikal}}^{(x)}$ | $\Delta W_{\pi, \text{Radikal}}^{(x)}$ |
|---|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|
| 1 | $12\alpha + 13,180 \gamma$ | $10\alpha + 10,226 \gamma$ | $2\alpha + 2,914 \gamma$ | $11\alpha + 10,050 \gamma$ | $\alpha + 3,130 \gamma$ |
| 2 | $12\alpha + 13,078 \gamma$ | $10\alpha + 10,056 \gamma$ | $2\alpha + 3,022 \gamma$ | $11\alpha + 10,056 \gamma$ | $\alpha + 3,022 \gamma$ |
| 4 | $12\alpha + 13,020 \gamma$ | $10\alpha + 9,962 \gamma$ | $2\alpha + 3,058 \gamma$ | $11\alpha + 10,144 \gamma$ | $\alpha + 2,876 \gamma$ |
| 5 | $12\alpha + 13,072 \gamma$ | $10\alpha + 10,078 \gamma$ | $2\alpha + 2,994 \gamma$ | $11\alpha + 10,078 \gamma$ | $\alpha + 2,994 \gamma$ |
| 6 | $12\alpha + 13,014 \gamma$ | $10\alpha + 9,932 \gamma$ | $2\alpha + 3,082 \gamma$ | $11\alpha + 10,122 \gamma$ | $\alpha + 2,892 \gamma$ |

3. Diskussion der Resultate¹⁾.

Während die theoretische Interpretation der Ultraviolett-Spektren der Azulene noch einige Schwierigkeiten bereitet²⁾, haben die für den sichtbaren Bereich als *Plattner'sche Regel*³⁾ bekannten Gesetzmässigkeiten der durch Substituenten in den verschiedenen Stellungen hervorgerufenen, wechselnd bathochromen und hypsochromen Verschiebungen des langwelligsten Absorptionsmaximums des Azulens eine befriedigende Erklärung im Rahmen der Elektronentheorie organischer Verbindungen gefunden⁴⁾⁵⁾⁶⁾. Dabei wurde vor allem in den Arbeiten von *Longuet-Higgins & Sowden*⁵⁾ und von *Coulson*⁶⁾ auf die relativen Einflüsse des I-Effektes und des E-Effektes⁷⁾ der substituierten Gruppen hingewiesen. Auf Grund dieser Deutungen konnte ausserdem das langwelligste Absorptionsmaximum der Azulene eindeutig einem $N \rightarrow V_1$ -Übergang zugeordnet werden⁶⁾.

¹⁾ Siehe Anmerkung 1, Seite 2029.

²⁾ *H. B. Klevens*, J. Chem. Phys. **18**, 1063 (1950).

³⁾ *Pl. A. Plattner*, Helv. **24**, 283 E (1941).

⁴⁾ *B. Pullmann, M. Mayot & G. Berthier*, J. Chem. Phys. **18**, 257 (1950).

⁵⁾ *H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden*, Soc. **1952**, 1404.

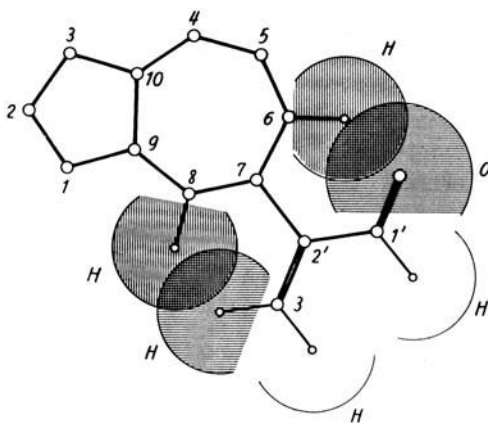
⁶⁾ *C. A. Coulson*, Proc. Phys. Soc. London **65**, 933 (1952).

⁷⁾ In der Zeichensetzung werden wir dem Buch von *M. J. S. Dewar*, Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford 1951, folgen.

Gestützt auf diese Resultate wäre der Schwerpunkt des $N \rightarrow V_1$ -Überganges relativ zu jenem im Guaj-azulen für die der Formel II entsprechende Verbindung bereits dann bathochrom, für jene, die der Formel III entspricht, hypsochrom verschoben, wenn man einzig den + I-Effekt der Carbonylgruppe berücksichtigen würde. Der Konjugations-Effekt (hier + E-Effekt) würde unter Annahme unbehinderter Konjugation (d. h. bei Koplanarität des gesamten π -Elektronensystems) in beiden Fällen (II und III) eine bathochrome Verschiebung des Schwerpunktes des langwelligsten Absorptionsmaximums 1 relativ zum Schwerpunkt dieser Bande im Guaj-azulen bewirken.

Bereits diese qualitative Diskussion weist darauf hin, dass sich nur die Formel III mit der beobachteten hypsochromen Verschiebung von $-62 \text{ m}\mu$ des langwelligsten Absorptionsmaximums des Lactaroviols gegenüber demjenigen des Guaj-azulens vereinbaren lässt (vgl. Tab. II).

¹⁾ Anmerkung: Da in der Zwischenzeit von *F. Šorm, V. Benešova & V. Herout* (Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **19**, 357 (1954)) die Formel I für das Lactaroviolin eliminiert werden konnte, wollen wir uns einzig auf die Diskussion der Formeln II und III beschränken. Es sei nur kurz bemerkt, dass sich die Formel I auch aus stereochemischen Gründen eliminieren lässt, da infolge der stark gestörten Koplanarität zwischen Azulen- und Propenal-Seitenkette insbesondere die optischen Messungen mit ihr unvereinbar sind (vgl. dazu: *E. A. Braude, F. Sondheimer & W. F. Forbes*, Nature **173**, 117 (1954)). Wie aus dem hier angegebenen Diagramm ersichtlich, wäre die sterische Hinderung nicht nur in der angegebenen, energetisch



günstigsten, transoiden Konstellation der Seitenkette, sondern auch in der cisoiden Konstellation bedeutend. (Das Diagramm wurde unter folgenden Voraussetzungen gezeichnet: C—C-Abstände: periphere Bindungen des Azulenkerns, $1,39 \text{ \AA}$, Bindung $C_{(9)}-C_{(10)}$, $1,45 \text{ \AA}$ (entsprechend eigenen, unveröffentlichten Elektronenbeugungsversuchen, gemeinsam mit *K. W. Hedberg*). Alle anderen Bindungslängen und *van der Waals*-Radien entsprechen den von *Pauling* angegebenen Werten (*L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca 1945).

Eine hier folgende genauere Analyse bestätigt die qualitativen Argumente: Entsprechend dem im Abschnitt 2 angegebenen MO-Modell des π -Elektronensystems der Azulenaldehyde betrachten wir diese als aus einem ungestörten Azulenkernel¹⁾ und einer nur konjugativ angekoppelten Aldehydgruppe gebildet, deren Sauerstoffatom entsprechend der höheren effektiven Kernladungszahl als Elektronensenke wirkt. Die auf Grund dieses Modells für die fünf isomeren Azulenaldehyde zu erwartenden Energien des $N \rightarrow V_1$ -Überganges wurden aus den w'_1 -Werten der Tab. VI entsprechend

$$\Delta w'_{N \rightarrow V_1} = (w'_7 - w'_6) \gamma$$

berechnet und in der Tab. IX (Kolonne 2) zusammen mit den $\Delta w'_{N \rightarrow V_1}$ -Werten des Azulens²⁾ und des Guaj-azulens³⁾ vereinigt.

Es ergibt sich, dass in dieser Näherung einzig für den 1-Azulenaldehyd eine hypsochrome Verschiebung des Schwerpunktes des $N \rightarrow V_1$ -Überganges gegenüber demjenigen des Azulens und des Guaj-azulens zu erwarten ist, wobei hier allerdings nicht vergessen werden darf, dass die berechneten Werte höchstens qualitativen Charakter haben und deshalb wohl einzig der Sequenz der $\Delta w'_{N \rightarrow V_1}$ -Werte Bedeutung zukommt. Demzufolge muss das Lactarviolin als alkylsubstituierter 1-Azulenaldehyd angesehen werden⁴⁾ (siehe Tab. IX, Kolonne 3).

Eine erste Kontrolle der theoretischen Werte der Tab. IX ergibt sich durch den Vergleich der für den 6-Azulenaldehyd berechneten Grösse mit dem von *Arnold & Pahls*⁵⁾ für den 4,8-Dimethyl-azulen-6-aldehyd gefundenen Wert von 744 $m\mu$ für die intensivste Bande des langwelligsten Maximums. Dieser Wert reiht sich, abgesehen von den Einflüssen der Alkylgruppen, gut in die berechneten Werte ein. Auch die für Guaj-azulen-3-aldehyd beobachtete hypsochrome Verschiebung von -13 $m\mu$ gegenüber Guaj-azulen⁶⁾ entspricht der Voraussage der Theorie, wenn auch die Verschiebung kleiner als erwartet ausgefallen ist⁷⁾. Letzteres kann eventuell auf eine sterische Hinderung

¹⁾ Darunter soll verstanden werden, dass die *Coulomb*-Integrale α_r , die den Kohlenstoff-AO's χ_r der LCAO-MO's entsprechen, durch den Substituenten in Stellung r keine Störung $\Delta\alpha_r$ erfahren.

²⁾ *B. Pullman & A. Pullman*, Les Théories Électroniques de la Chimie Organique, Paris 1953.

³⁾ Berechnet unter Annahme der Additivität der spektralen Verschiebungen (vgl. *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941); *H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden*, *Soc.* **1952**, 1404) aus den von *B. Pullman, M. Mayot & G. Berthier* (*J. Chem. Phys.* **18**, 257 (1950)) angegebenen Werten.

⁴⁾ Der Einfluss der Alkylgruppen auf den $\Delta w'_{N \rightarrow V_1}$ -Übergang ist nur von der Grössenordnung von 0,02 γ , verglichen mit demjenigen von 0,09 γ der Aldehydgruppe.

⁵⁾ *H. Arnold & K. Pahls*, *B.* **87**, 257 (1954).

⁶⁾ Privatmitteilung von Herrn Dr. *D. H. Reid* (vgl. *W. H. Stafford & D. H. Reid*, *Chem. u. Ind.* **1954**, 277).

⁷⁾ Dieser Wert ist insofern nicht ganz gesichert, als über die Zuordnung dieses Wertes zu einer bestimmten Bande des Maximums 1 nichts bekannt ist.

der Koplanarität der Aldehydgruppe mit dem Azulenkerneln durch die in Stellung 4 befindliche Methylgruppe ihre Erklärung finden, worauf auch die Unbeständigkeit des Guaj-azulen-3-aldehyds relativ zum äusserst stabilen Lactaroviolin zurückgeführt werden könnte.

Tabelle IX.

Berechnete Energiewerte $\Delta w'_{N \rightarrow \nu_1}$ für den $N \rightarrow \nu_1$ -Übergang des Azulens, des Guaj-azulens und der 5 isomeren Azulenaldehyde.

| Verbindung | $-\Delta w'_{N \rightarrow \nu_1}$ in γ -Einheiten | $\lambda_{\max.}$ in $m\mu$ des Maximums Nr. 1 |
|-------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1-Azulenaldehyd . | 0,960 | 541 (Lactaroviolin) |
| Azulen | 0,871 | 580 ¹⁾ |
| Guaj-azulen . . . | 0,851 | 603 ²⁾ |
| 5-Azulenaldehyd . | 0,820 | |
| 2-Azulenaldehyd . | 0,705 | |
| 4-Azulenaldehyd . | 0,563 | |
| 6-Azulenaldehyd . | 0,550 | 744 (4,8-Dimethyl- azulen-6-aldehyd) ³⁾ |

Ausserdem können zur Begründung der Formel III für Lactaroviolin folgende qualitative Beobachtungen herangezogen werden: Führt man die Aldehydgruppe des rotvioletten Lactarviolins in das Oxim über⁴⁾ so schlägt die Farbe nach Blau um, wie es für den Ersatz einer +E, +I-aktiven Gruppe in Stellung 1 durch eine schwächer +E- und kaum +I-aktive Gruppe zu erwarten ist. Das Nitril⁴⁾, das aus dem Oxim gewonnen werden kann, ist violett. Das visuell bestimmte Spektrum des Nitrils lautet in $m\mu$: 659, 631, 599, 575, 552⁴⁾⁵⁾.

Der Einfluss, den das Lösungsmittel auf Lage und Intensität des langwelligsten Absorptionsmaximums ausübt (siehe Fig. 1 und 2), erklärt sich dadurch, dass bei zunehmendem polarem Charakter des Mediums (Cyclohexan \rightarrow Feinsprit) und durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Elektronenüberschuss am Sauerstoff erhöht wird und damit, wie eine einfache Störungsrechnung zeigt, eine zusätzliche hypsochrome Verschiebung unter Intensitätszunahme stattfindet. Auch dieser Effekt ist für den 1-Azulenaldehyd und damit für die Formel III des Lactarviolins charakteristisch.

Erhöht man kontinuierlich die Acidität des Mediums durch Zugabe einer Säure XH, so bildet sich schliesslich aus dem Lactaroviolin III die konjugate Säure IV, deren Bildung bereits bei einem Wert von rund $-0,5$ der *Hammett'schen* Säurefunktion⁶⁾ sich eben-

¹⁾ Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Helv. **30**, 910 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).

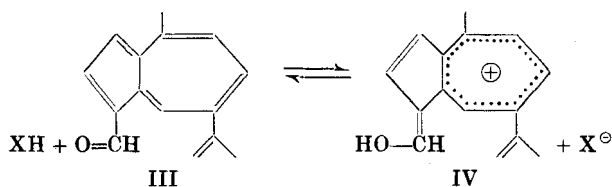
³⁾ H. Arnold & K. Pahls, B. **87**, 257 (1954).

⁴⁾ H. Willstaedt, Svensk. Kem. Tidskr. **58**, 23 (1946).

⁵⁾ Intensitätsangaben fehlen.

⁶⁾ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Seite 267 ff., New York 1940.

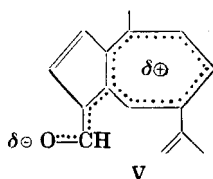
falls nur bei Zugrundelegung der Formel III erklären lässt, da sie, wie bei den Troponen¹⁾ und Benztroponen²⁾



auf der Stabilität des Cycloheptatrienylum-Kation-Systems³⁾ beruht.

Die Formel IV kommt auch dem Lactaroviolin-Hydrochlorid zu ($\text{X}^\ominus = \text{Cl}^\ominus$)⁴⁾, das man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine petrolätherische Lactaroviolinlösung als orangefarbenen Niederschlag erhalten kann. Das IR.-Spektrum dieses Salzes zeigt eine deutliche, der Hydroxylgruppe zuzuordnende Valenzschwingungsbande der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3330 \text{ cm}^{-1}$, wodurch bewiesen ist, dass die Anlagerung des Protons beim Übergang des Lactaroviolins in die konjugate Säure IV am Carbonylsauerstoff und nicht wie bei der Bildung der Azulenium-Ionen⁵⁾ unter Ausbildung einer Methylengruppe in Stellung 3 vor sich geht.

Im Gegensatz zur Absorption im sichtbaren Spektralbereich ändert sich der Charakter des UV.-Absorptionsspektrums des Lactaroviolins beim Übergang von einem apolaren zu einem polaren Lösungsmittel nicht sehr stark, und auch die Ausbildung der konjugierten Säure IV geht ohne tiefgreifende Veränderung des UV.-Absorptionsspektrums im Bereich von $220 \text{ m}\mu$ bis $420 \text{ m}\mu$ vor sich (vgl. Fig. 3 und Tab. III). Dies rührt daher, dass Lactaroviolin selbst in Analogie zu bekannten Beispielen aus dem Gebiet der Tropone und Tropolone sowie der Benztropone bereits in apolaren Medien in einer stark polaren, innerhalb der MO-Theorie durch V charakterisierbaren Form vorliegt:



¹⁾ T. Nozoe, *Nature* **167**, 1055 (1951); W. von E. Doering & L. H. Knox, *Am. Soc.* **73**, 828 (1951); **74**, 5683 (1952).

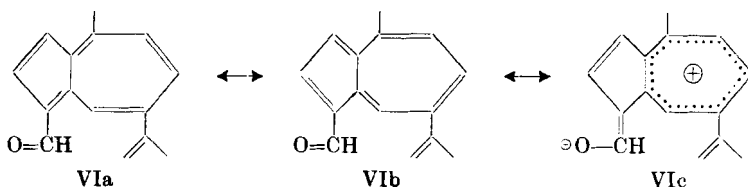
²⁾ D. S. Tarbell & J. C. Bill, *Am. Soc.* **74**, 1234 (1952).

³⁾ E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938, Seite 71; J. D. Roberts, A. Streitwieser & C. M. Regan, *Am. Soc.* **74**, 4579 (1952); R. D. Brown, *Soc.* **1951**, 2670.

⁴⁾ H. Willstaedt, *B.* **68**, 339 (1935).

⁵⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, *Helv.* **35**, 1036 (1952); E. Heilbronner & M. Simonetta, *Helv.* **35**, 1049 (1952); L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

Es ist von Vorteil für die qualitative Diskussion, diesen Sachverhalt in der Sprache der Resonanztheorie wie folgt zu beschreiben: Lactaroviolin kann als ein Resonanzhybrid aus einer als Sammelstruktur („collected structure“) bezeichneten Struktur VIc¹⁾ und aus den beiden kovalenten, klassischen Grenzstrukturen VIa und VIb betrachtet werden, wobei das hohe Gewicht der Sammelstruktur VIc die spezifischen Eigenschaften des Lactaroviolins zum Ausdruck bringt.



Ein besonders eindrücklicher Beweis des durch die Formeln V respektive VIa \leftrightarrow VIb \leftrightarrow VIc ausgedrückten Sachverhaltes und damit auch für die Stellung 1 der Aldehydgruppe im Lactaroviolin lässt sich durch eine gleichzeitige Betrachtung der ultrarotspektroskopischen und der polarographischen Daten des Lactaroviolins einerseits, sowie anderer aromatischer Aldehyde andererseits liefern.

Nachdem bereits von *Berthier, Pullman & Pontis*²⁾ gezeigt worden ist, dass sich die Valenzschwingungs-Frequenzen der Carbonylbande mittels der LCAO-MO-Theorie berechnen lassen, und nachdem vor allem von *Josien, Fuson* und Mitarbeitern³⁾ die auffallende Parallelität zwischen den Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylbande und den Reduktionspotentialen von Chinonen und Ketonen beobachtet und diskutiert worden war, schien es lohnend, die dort angegebenen und im folgenden etwas erweiterten Anschauungen als ein Kriterium für das voraussichtliche Verhalten von Carbonylgruppen (speziell Aldehydgruppen) in nichtalternierenden Systemen zu verwenden. Dabei wollen wir uns in der vorliegenden Arbeit einzig auf das zur Diskussion stehende Problem betreffend die fünf isomeren Azulenaldehyde und damit das der Struktur des Lactaroviolins beschränken.

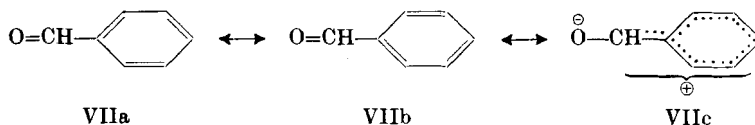
Zu diesem Zweck ist es von Vorteil, die Berechnung der Frequenz der Carbonylvalenzschwingung auf einem von dem oben zitierten Verfahren²⁾ verschiedenen Wege abzuleiten.

¹⁾ Unter dem Namen Sammelstruktur („collected structure“) soll jene Linearkombination aus den entsprechenden klassischen, ionischen Grenzstrukturen verstanden werden, welcher im Rahmen der VB-Theorie der niedrigste Eigenwert zukommt. Die durch diese Zuordnung einer definiten Bedeutung zu Sammelstrukturen vom Typus VIc sich ergebende Präzisierung in der resonanztheoretischen Beschreibung nichtalternierender Systeme soll an anderer Stelle eingehend diskutiert werden.

²⁾ *G. Berthier, B. Pullmann & J. Pontis, J. Chim. Phys.* **49**, 367 (1952).

³⁾ *N. Fuson, M.-L. Josien & E. M. Sheldon, Am. Soc.* **76**, 2526 (1954). Siehe dort eine Zusammenstellung früherer Arbeiten.

Betrachtet man, in Analogie zur Formulierung VI für das Lactarviolin, einen aromatischen Aldehyd (z. B. Benzaldehyd) als Resonanzhybrid zwischen klassischen kovalenten Grenzstrukturen VIIa und VIIb und einer Sammelstruktur VIIc, bei welcher eine, einem Elektron entsprechende, negative Ladung auf dem Sauerstoff lokalisiert ist¹⁾, so ergibt sich, dass mit wachsendem Gewicht der Sammelstruktur d. h. mit abnehmendem Doppelbindungscharakter der C=O-Bindung die Frequenz der Carbonyl-Valenzschwingung sinkt²⁾.



Unter gewissen Bedingungen darf man annehmen³⁾, dass das Gewicht der Sammelstruktur VIIc parallel demjenigen Verlust an π -Elektronenenergie geht, welcher der Aufrichtung einer Konjugationsbarriere zwischen dem Kohlenstoffatom und dem negativ geladenen Sauerstoffatom der extrem polarisierten Carbonylgruppe entspricht. Die gleiche Energie macht den π -Elektronenanteil D_π einer der Abtrennung des negativ geladenen Sauerstoffatoms entsprechenden Dissoziationsenergie $D = D_\sigma + D_\pi$ aus, deren erster Anteil D_σ der homolytischen Sprengung der C—O- σ -Bindung zuzuordnen ist⁴⁾. Durch diese Definition wird D_π identisch mit dem Wert $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$, so wie er durch die Beziehung (a) der Seite 2028 festgelegt worden ist. (Siehe Tab. IV, Kolonne 4, und Tab. VIII, Kolonne 3, für die $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$ -Werte einiger aromatischer, alternierender Aldehyde und der fünf isomeren x-Azulenaldehyde.)

Nach einer auf der *Morse*-Funktion basierenden Beziehung von *Eucken*⁵⁾ lässt sich folgender Zusammenhang zwischen der Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ und der Dissoziationsenergie D eines atomaren Zweimassensystems ableiten:

$$\tilde{\nu} = \text{konst.} \sqrt{D}. \quad (\text{c})$$

Unter Berücksichtigung der für D getroffenen Annahmen erhält man

$$\tilde{\nu}_{\text{CO}} = \text{konst.} \sqrt{D_\pi (1 + kD_\sigma^0) + D_\sigma^0}, \quad (\text{d})$$

¹⁾ Da sämtliche Elektronen über alle AO's der Sammelstruktur permutiert werden, darf man nur von Ladungs-, nicht von Elektronenlokalisierung sprechen.

²⁾ Vgl. *G. Berthier, B. Pullmann & J. Pontis, J. Chim. Phys.* **49**, 367 (1952).

³⁾ Diese Bedingungen entsprechen im wesentlichen der in die Sprache der VB-Theorie übertragenen Erfüllung der „chemical non crossing rule“ von *R. D. Brown* (*Quart. Rev.* **6**, 63 [1952]).

⁴⁾ Dieser Anteil D_σ soll in erster Näherung so vom Doppelbindungscharakter der C=O-Bindung beeinflusst werden, dass er sich entsprechend der Formel

$$D_\pi = D_\sigma^0 (1 + k D_\pi)$$

($D_\sigma^0 = \text{konstant}$, $kD_\pi < 1$) ändert.

⁵⁾ *A. Eucken, Handbuch d. experim. Phys.*, Bd. **3**, 1 (1929).

und da die Differenzen in D_π für die einzelnen Aldehyde relativ zu einem frei wählbaren Standard-Aldehyd (z. B. Benzaldehyd) klein sind, wird die Differenz in den Schwingungsfrequenzen schliesslich:

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{CO}} = K \Delta D_\pi, \quad (e)$$

worin $\Delta \tilde{\nu}_{\text{CO}} = \tilde{\nu}_{\text{CO}} - \tilde{\nu}_{\text{CO, Standard}}$, $\Delta D_\pi = D_\pi - D_{\pi, \text{Standard}}$ und K eine Konstante bedeuten.

Man sollte deshalb erwarten, dass eine graphische Darstellung der Valenzschwingungs-Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ aromatischer Aldehyde gegen die ihnen zugeordneten $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$ -Werte einen linearen Zusammenhang ergibt. Dies ist, wie sich mittels der Werte der Tab. IV, Kolonnen 2 und 4, zeigen lässt, in der Tat der Fall, solange man sich auf jene Aldehyde beschränkt, die als Substitutionsprodukte alternierender Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können und denen aus diesem Grund der gleiche Wert des Parameters γ zukommt.

Es ist wesentlich zu bemerken, dass die γ -Einheiten nur innerhalb einer vergleichbaren homologen Reihe als konstant angenommen werden dürfen. So nimmt, beispielsweise in der Reihe der Azulenaldehyde, die Substitutionsprodukte eines nichtalternierenden Kohlenwasserstoffs sind, γ einen anderen Wert an als in der oben zitierten Reihe aromatischer Aldehyde. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, die Valenzschwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ der zur Diskussion stehenden Aldehyde nicht direkt, sondern unter Heranziehung weiterer experimenteller Daten miteinander zu vergleichen.

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ haben wir die sechs in Tab. IV aufgeführten aromatischen Aldehyde einer polarographischen Untersuchung unter konstanten Bedingungen unterzogen. Dabei wurde jenes für die potentialbestimmende Primärreaktion (A) charakteristische Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0, 2)}$ der ersten Stufe (1), welches



man bei einem pH Null der Grundlösung messen würde, durch Extrapolation der bei höheren pH-Werten gemessenen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ auf diesen Wert bestimmt.

Es wurde gezeigt, dass zwischen der analog der Formel (b) S. 2028 definierten Grösse $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ dieser Aldehyde und dem charakteristischen Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ ein linearer Zusammenhang besteht, welcher die semiquantitative Vorausberechnung eben dieser interessierenden Potentiale erlaubt³⁾.

¹⁾ R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **37**, 1453 (1954).

²⁾ L. Holleck & H. Marsen, Z. El. Chem. **57**, 301 (1954).

³⁾ Die Bedeutung der Grösse $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ in bezug auf die Primärreaktion (A) wurde bereits früher eingehend diskutiert (R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **37**, 1453 (1954)). Sie entspricht dem Verlust an π -Elektronenenergie bei der Aufrichtung einer Konjugationsbarriere zwischen dem neutralen Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und dem mesomeren Molekelrest des aromatischen Aldehyds.

Auch hier lassen sich die in Tab. VIII, Kolonne 6, für die fünf isomeren Azulenaldehyde angegebenen $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ -Werte wegen der Unsicherheit im Parameter γ nicht direkt mit jenen der anderen aromatischen Aldehyde vergleichen.

Fasst man die beiden angegebenen linearen Zusammenhänge zwischen der Frequenz der Carbonylvalenzschwingung und $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$ einerseits, sowie zwischen dem charakteristischen Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ und $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ andererseits zusammen, so ergibt sich wegen der für Aldehyde alternierender Kohlenwasserstoffe stets geltenden Relation

$$\Delta W_{\pi, \text{Rad.}} = \Delta W_{\pi, \text{Kat.}} - \alpha, \quad (f)$$

dass für solche Verbindungen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ eine lineare Funktion von der Frequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ sein sollte. Wie Fig. 5 zeigt, ist dies für die von uns zu Vergleichszwecken untersuchten Aldehyde mit grosser Genauigkeit erfüllt.

Für Aldehyde nichtalternierender Kohlenwasserstoffe (also für die Azulenaldehyde) ist die Relation im allgemeinen nicht mehr erfüllt, und wir erwarten deshalb, dass die ihnen in der $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}/\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Ebene zuzuordnenden Punkte nicht mehr auf jene Gerade zu liegen kommen, die durch die figurativen Punkte der Aldehyde alternierender Kohlenwasserstoffe definiert wird.

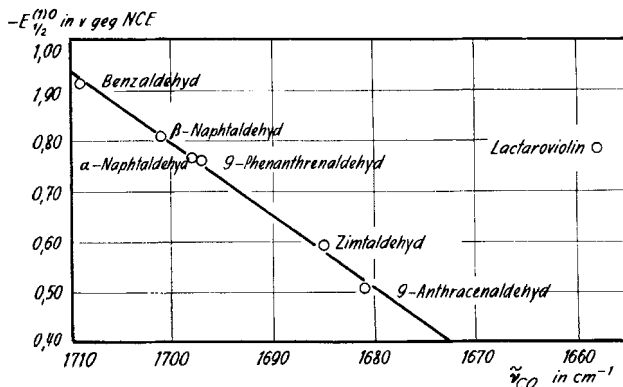


Fig. 5.

Charakteristisches Halbstufenpotential $-E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ aromatischer Aldehyde als Funktion der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Valenzschwingungs-Frequenz ihrer Carbonylgruppe.

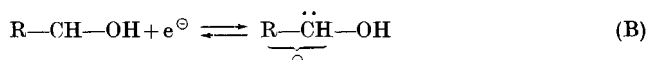
Dabei ist die Lage des Punktes in der oberen oder in der unteren Halb-Ebene (d. h. über oder unter der durch die Punkte der Aldehyde alternierender Kohlenwasserstoffe gehenden Geraden) ein Charakteristikum für den betreffenden Aldehyd, das sich auf Grund der berechenbaren $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$ - und $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ -Werte entsprechend den beiden folgenden Relationen voraussagen lässt:

$$\begin{aligned} \alpha + \Delta W_{\pi, \text{Rad.}} > \Delta W_{\pi, \text{Kat.}} &\rightarrow \text{obere Halb-Ebene} \\ \alpha + \Delta W_{\pi, \text{Rad.}} < \Delta W_{\pi, \text{Kat.}} &\rightarrow \text{untere Halb-Ebene.} \end{aligned}$$

Aus den $\Delta W_{\pi, \text{Rad.}}$ - und $\Delta W_{\pi, \text{Kat.}}$ -Werten der Tab. VIII ergibt sich für die fünf isomeren Azulenaldehyde, dass einzig für den 1-Azulenaldehyd ein figurativer Punkt in der oberen Halb-Ebene zu erwarten ist. Da, wie Fig. 5 zeigt, der dem Lactaroviolin zugeordnete Punkt deutlich in diese obere Halb-Ebene zu liegen kommt, darf geschlossen werden, dass es sich bei dieser Verbindung um einen Azulenaldehyd der Formel III bzw. VI handelt¹⁾.

Eine weitere Tatsache, die ihre Erklärung in der Elektronenstruktur des dem Lactaroviolin zugrunde liegenden 1-Azulenaldehyds findet, ist, dass das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ negativer als das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ zu liegen kommt (vgl. S. 2025), während bei den von uns früher untersuchten Aldehyden alternierender Kohlenwasserstoffe $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ stets positiver gefunden wurde.

Die für die Stufe (2) potentialbestimmende Primärreaktion (B) besteht in der Einlagerung eines Elektrons in das einfach



besetzte MO des entsprechend der Primärreaktion (A) aus dem Aldehyd entstandenen Radikals $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ ²⁾. Dieses MO ist im Fall der Aldehyde alternierender Kohlenwasserstoffe ein nicht bindendes MO $\Phi_{\text{n.b.}}$ des Eigenwertes $w'_{\text{n.b.}} = 0^3$). Aus diesem Grund sind ganz allgemein für diese Aldehyde positivere Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ zu erwarten als für den 1-Azulenaldehyd (bzw. Lactaroviolin), da das aus ihm entsprechend (A) entstehende Radikal-Ion kein nichtbindendes, sondern ein einfach besetztes antibindendes MO des Eigenwertes $w_6' = 0,216$ (vgl. Tab. VII, Kolonne $x = 1$) aufweist.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass durch die Repräsentation VI und durch das hohe Gewicht der Sammelstruktur VIc, respektive durch den leichten Übergang des Lactaroviolins in seine konjugierte Säure IV auch das chemische Verhalten des Lactaroviolins eine Erklärung findet. So lässt sich beispielsweise das Girard-P-Derivat⁴⁾ des Lactaroviolins leicht spalten⁵⁾, während Aldehyde im allgemeinen und im Gegensatz zu den Ketonen nur schwer aus

¹⁾ Bei dieser Betrachtung wurde der Einfluss der Alkylgruppen vernachlässigt. Diese bewirken zwar auch eine Abweichung des figurativen Punktes des Aldehyds von der durch die unsubstituierten Aldehyde definierten Geraden der $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0} - \bar{v}_{\text{CO}}$ -Ebene, doch sind diese Abweichungen wesentlich kleiner, als der hier für das Lactaroviolin beobachtete Effekt.

²⁾ L. Holleck & H. Marsen, Z. El. Chem. **57**, 301 (1954); R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **37**, 1453 (1954).

³⁾ Dieser den ungestörten Radikal-Ionen zukommende Eigenwert wird natürlich durch den induktiven und den elektromeren Einfluss der Hydroxylgruppe stark gestört, wodurch die verschiedenen, beobachteten Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ zwischen $-1,2$ und $-1,5$ V gegenüber NCE (Normal-Kalomelektrode) ihre Erklärung finden.

⁴⁾ Girard & Sandulesco, Helv. **19**, 1095 (1936).

⁵⁾ H. Willstaedt, Svensk. Kem. Tidskr. **58**, 23, 81 (1946).

diesem Derivat zurückerhalten werden können. Auch die parallel zur Hydrierung leicht vor sich gehende Abspaltung der Hydroxylgruppe lässt sich mittels der Formulierung VI erklären.

Experimenteller Teil.

Lactaroviolin. Rund 500 mg eines Rohpräparates¹⁾ wurden mit siedendem Petroläther (Sdp. 60°) erschöpfend extrahiert und die so erhaltenen 227 mg Lactaroviolin nach einer chromatographischen Vorreinigung (neutrales Aluminiumoxyd, Aktivität II nach Brockmann²⁾) viermal aus Petroläther bei -20° umkristallisiert und 4 Tage bei Zimmertemperatur am Hochvakuum (0,001 mm Hg) getrocknet. Es wurden 178 mg Lactaroviolin (Mikro-Smp. (K.) = 58° (scharf)) in violett glänzenden Prismen erhalten.

3,780 mg Subst. gaben 11,644 mg CO₂ und 2,047 mg H₂O

C₁₅H₁₄O Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,58 H 6,78%³⁾

Salzsäureaddukt des Lactaroviolins⁴⁾. In eine Lösung von 30 mg Lactaroviolin in 30 cm³ Petroläther wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei sofort ein intensiv orange gefärbter Niederschlag ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Hydrochlorid des Lactaroviolins abgenutscht und sofort in Nujol zur Aufnahme des Infrarotspektrums verwendet. Trotzdem konnte eine kleine Spur von Zersetzung in Lactaroviolin und Chlorwasserstoff (erkennlich an einer Violett färbung des Präparates) nicht vermieden werden.

Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Die Absorptionsspektren der Fig. 1 und Fig. 2 (Tab. I und Tab. II) wurden mittels eines Beckman-Spektrophotometers Modell B, die der Fig. 3 (Tab. III) mittels des Modells DU der gleichen Firma aufgenommen. Die mittleren Fehler in den Wellenlängen betragen ± 0,5 mμ, die der Intensitäten ± 0,05 Einheiten von log E_{1cm}^{1m} pro Einzelmessung. Die Werte der Tab. I, II und III wurden den graphischen Darstellungen entnommen und sind, je nach Breite der Absorptionsmaxima mit grösseren Fehlern (siehe Fussnoten zur Tab. III) in den Wellenlängen behaftet.

Die Lösungsmittel wurden in der üblichen Weise spektralrein gemacht, die Ameisensäure (98-proz.) über Borsäureanhydrid geschüttelt und bei 40 bis 45 mm Hg und einer Badtemperatur von 30 bis 35° destilliert.

Polarographische Reduktion. Die in Tab. IV und V, sowie in der Fig. 4 zusammengefassten Daten wurden unter den genau gleichen Bedingungen bestimmt, wie wir sie für die polarographische Untersuchung an aromatischen Aldehyden eingehend beschrieben haben⁵⁾. (Grundlösung: Britton-Robinson-Puffer⁶⁾ mit 50 Volumenproz. Alkohol und Kaliumhydroxydlösung als basischem Bestandteil. Alle Halbstufenpotentiale E_½⁽ⁱ⁾ wurden für den Potentialabfall i · R korrigiert und verstehen sich in Volt gegenüber dem Potential der Normkalomelektrode (NCE). Diffusionsströme i_d⁽ⁱ⁾ in μamp bezogen auf eine Konzentration von 5,00 · 10⁻⁴-m. Lactaroviolin in der Grundlösung.

Herrn Prof. Dr. E. Stiefel, Vorstand des Institutes für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, danken wir für die Erlaubnis zur Benützung der programmgesteuerten Rechenanlage, Herrn PD. Dr. H. Rutishauser und Herrn Dr. H. J. Machly für ihre Hilfe bei der Ausführung der numerischen Rechnungen.

Der eine von uns (E. H.) dankt der Rockefeller Foundation in New York, der andere (R. W. S.) dem Lunge Fonds für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

¹⁾ Siehe Einleitung zu dieser Arbeit, Seite 2019.

²⁾ H. Brockmann & H. Schodder, B. **74**, 73 (1941).

³⁾ Die Analyse wurde in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. Manser) ausgeführt.

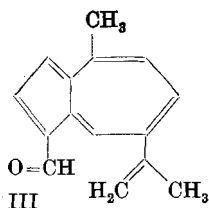
⁴⁾ H. Willstaedt, B. **68**, 340 (1935).

⁵⁾ R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **37**, 1453 (1954).

⁶⁾ H. T. S. Britton & R. A. Robinson, Soc. **133**, 1456 (1931).

SUMMARY.

Using the LCAO-MO theory in its usual approximation, it is shown that the spectroscopic, polarographic and chemical evidence concerning the azulenealdehyde lactaroviolin is only compatible with structure III. The correlation between the carbonyl stretching



frequency $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ and the characteristic half-wave potential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ of aromatic aldehydes is discussed.

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

239. Über die Stereochemie der Lysergsäuren und der Dihydro-lysergsäuren.

37. Mitteilung über Mutterkornalkaloide¹⁾

von A. Stoll, Th. Petrzilka, J. Rutschmann, A. Hofmann und Hs. H. Günthard.

(2. X. 54.)

Aus unseren früheren Arbeiten über den Abbau und die Umwandlungen der isomeren Lysergsäuren und Dihydro-lysergsäuren hatten sich die im nachstehenden Schema 1 dargestellten sterischen Zusammenhänge ergeben.

Lysergsäure und Isolysergsäure unterscheiden sich nur durch spiegelbildliche Anordnung der Substituenten an C 8. An C 5 besitzen beide Isomere die gleiche sterische Anordnung, denn bei der Aufhebung des Asymmetriezentrums an C 8 durch β -Aminocarbonsäurespaltung entsteht aus beiden Isomeren das gleiche Lactam²⁾. Bei der Hydrirung der Kohlenstoffdoppelbindung in 9–10-Stellung wird an C 10 ein neues Asymmetriezentrum gebildet. Im Falle der Lysergsäure entsteht nur eines der beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Dihydroderivate, das als Dihydro-lysergsäure(I) bezeichnet

¹⁾ 36. Mitteilung, Helv. **37**, 1815 (1954).

²⁾ 14. Mitteilung dieser Reihe, Helv. **32**, 506 (1949).