

Prom. Nr. 3515

# Über die Elektronenstruktur des Azulenium-Kations und verwandter Verbindungen

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
**WERNER MEIER**  
dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Zürich und Herrliberg (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Heilbronner  
Korreferent: Herr P.-D. Dr. W. Simon

Juris-Verlag Zürich  
1964

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Elektronenspektren der Kationen von Azulen, 1,2-Benzazulen, 4,5-Benzazulen, 5,6-Benzazulen und von Heptalen wurden mit der "Molecules in Molecules" Methode berechnet. Anhand der längstwelligsten Banden, die hauptsächlich Ladungstransfer-Charakter aufweisen, wurde die Elektronenaffinität des Tropylium-Kations zu  $-6,4$ , diejenige des Benzotropylium-Kations zu  $-6,6$  eV bestimmt. Da der Coulomb-Term bei der Berechnung der Transferzustände bei den genannten Verbindungen gleich Null wird, ist die Lage der längstwelligsten Bande von der Polarität des Lösungsmittels weitgehend unabhängig. Ausserdem konnte gezeigt werden, dass das Heptalenium-Kation voraussichtlich nicht planar ist.
2. Bei der Sulfonierung von Guaj-azulen entsteht mit Schwefelsäure/Acetanhydrid Guaj-azulen-3-sulfosäure, mit Oleum entstehen die beiden Isomeren Guaj-azulen-2-sulfosäure und (4-Methyl-7-isopropyl-1-azulyl)-methansulfosäure. Die UV- und NMR-Spektren der drei Guaj-azulensulfosäuren und der entsprechenden Azulenium-Kationen wurden diskutiert.
3. Die Fluoreszenzspektren der Kationen von Azulen, Guaj-azulen und den drei Guaj-azulensulfosäuren wurden in Trifluoressigsäure gemessen. Von diesen Verbindungen wurden die  $pK'$ -Werte im Grundzustand und im angeregten Zustand bestimmt.