

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

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
und
meiner geliebten Frau

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführen durfte, bin ich zu grossem Dank verpflichtet. Durch seine wertvollen Ratschläge und seine unermüdliche Hilfe wurde mir diese Arbeit ermöglicht.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

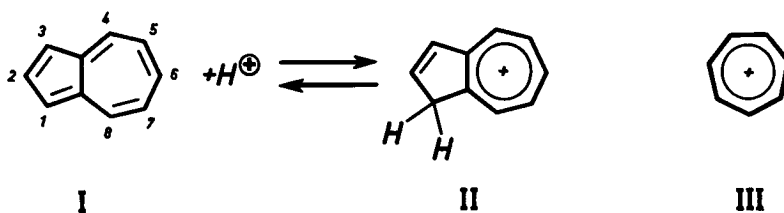
1.	Einleitung	9
1.1.	Die Struktur des Azulenium-Kations	9
1.2.	Das "Molecules in Molecules" Modell	13
2.	Die Elektronenspektren des Azulenium-Kations, seiner Benzologen und des Heptalenium-Kations	17
2.1.	Das Azulenium-Kation	17
2.2.	Die Benzazulenium-Kationen	25
2.3.	Das Heptalenium-Kation	37
3.	Die Struktur der Guaj-azulensulfosäuren	41
3.1.	Die Sulfonierung des Guaj-azulens	41
3.2.	Die Elektronenspektren	43
3.3.	Die Protonenresonanzspektren	47
4.	Fluoreszenzspektren und pK' -Werte des Azulenium-Kations und verwandter Verbindungen	54
4.1.	Die Fluoreszenz	54
4.2.	Die Fluoreszenzspektren von Azulenium-Kationen	56
4.3.	pK' -Messungen im Grundzustand	58
4.4.	pK' -Messungen im angeregten Zustand	60
4.5.	Diskussion der Resultate	63
5.	Experimenteller Teil	65
5.1.	Sulfonierung des Guaj-azulens mit Schwefelsäure/Acetanhydrid	65
5.2.	Sulfonierung des Guaj-azulens mit Oleum	65
5.3.	Mess-Resultate der pK' -Bestimmung im Grundzustand	66
5.4.	Mess-Resultate der pK' -Bestimmung im angeregten Zustand	69
6.	Zusammenfassung	72
	Literatur und Anmerkungen	74

Leer - Vide - Empty

1. EINLEITUNG

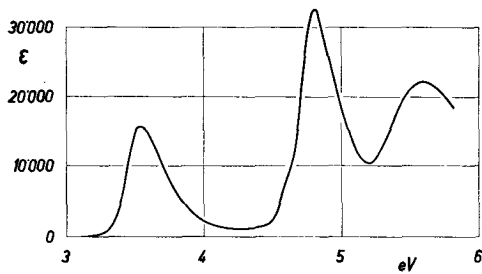
1.1. Die Struktur des Azulenium-Kations

Im Jahre 1915 entdeckte Sherndal¹⁾, dass sich das Azulen (I) in konz. Phosphorsäure und 60-proz. Schwefelsäure löst. Dabei verschwindet die charakteristische blaue Farbe des Azulens und es entsteht eine Lösung, die je nach der Konzentration an Azulen farblos, gelb oder bräunlich ist und eine starke blaue Fluoreszenz aufweist. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann das Azulen mit einem hydrophoben Lösungsmittel wieder extrahiert werden. Ändert man die Azidität durch abwechselndes Zugeben von Alkohol oder Säure, so kann die Farbe einer sauren Lösung des Azulens von Gelb nach Blau und umgekehrt verschoben werden, was auf ein Gleichgewicht zwischen der gelben und der blauen Form des Azulens schliessen lässt. Verschiedene Kriterien führten zur Postulierung von II für die gelbe Form des Azulens²⁻⁶⁾.



Die Protonierung von I ist vom Verlust der langwelligen Absorption bei 580 m μ ²⁾ begleitet, die für die blaue Farbe verantwortlich ist. Das entsprechende Ion (II) hat im sichtbaren Bereich kein Absorptionsmaximum mehr, die gelbe Farbe rührt lediglich vom Ausläufer der langwelligen Bande her, die ihr Maximum bei 352 m μ besitzt. Beim Uebergang von I nach II tritt also eine Verschiebung des Spektrums um 228 m μ nach kürzeren Wellenlängen auf, während bei alternierenden Kohlenwasserstoffen meist eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen beobachtet wird⁷⁾. In Figur 1 ist das Spektrum des Azulenium-Kations (II) in Medien verschiedener Dielektrizitätskonstanten (DK) dargestellt.

Ein einfaches LCAO-MO Modell in Hueckel'scher Näherung⁸⁾ vermag nur für die oben angegebene Strukturformel des Azulenium-Kations die erwähnte hypsochrome Verschiebung zu erklären, für die fünf andern Formulierungen (Protonierung in Stellung 2, 4, 5, 6 und 9) würde dieses Modell eine bathochrome



Medium	DK	$m\mu$	cm^2	eV	ϵ	$\log \epsilon$
60% H_2SO_4	-85	352	28400	3,52	15800	4,20
		259	38600	4,79	32300	4,51
HCOOH	58	350	28600	3,54	12800	4,11
		259	38600	4,79	24800	4,39
CF_3COOH	8,2	349	28700	3,55	14600	4,16
		258	38800	4,81	18300	4,26

Fig. 1 Absorptionsspektrum des Azulenium-Kations II. (Fig.: in 60-proz. H_2SO_4).

Verschiebung voraussagen. Das zweitstabilste Ion (Protonierung in Stellung 5) besitzt entsprechend der Hueckel'schen MO-Theorie ⁸⁾ eine um 7,5 kcal/Mol ($\beta = -18$ kcal/Mol) kleinere Resonanzenergie, sodass die Annahme berechtigt ist, dass kein anderes Ion in messbarer Konzentration neben II im Gleichgewicht vorliegt ⁹⁾.

Ausserdem konnte die Struktur von II durch Leitfähigkeits- ²⁾³⁾ und Kernresonanzmessungen sowohl von II als auch einiger seiner Alkylderivate ⁴⁾ bewiesen werden. Der Verlauf der Deuterierung von I in saurem Medium ^{4a), 5)} und der elektrophilen Substitutionsreaktionen ⁶⁾ deuten ebenfalls auf die Struktur II hin. Das Azulenium-Kation besitzt somit die Struktur des Cyclopentadienocycloheptatrienylkations, d. h. eines vinylogenen Tropylium-Kations (III) ¹⁰⁾. Die Formulierung II der konjugaten Säure vermag auch die auffallend hohe Basizität von I ^{1), 11)} zu erklären, da die Umordnung der π -Elektronenhülle beim Uebergang von I nach II von einer vergleichsweise wesentlich kleineren Einbusse an π -Elektronenenergie begleitet ist als die Bildung der Protonenkomplexe anderer aromatischer Systeme ⁷⁾. Dies beruht letzten Endes auf der energetisch günstigen Ausbildung eines Elektronensextetts im Tropyliumteil von II.

Das auf Seite 10 zitierte LCAO-MO Modell liefert für das Kation II sowohl bei Vernachlässigung⁹⁾ als auch unter Einschluss¹²⁾ einer eventuellen Hyperkonjugation über die 1-ständige Methylengruppe neben der bereits erwähnten qualitativen Erklärung für die beträchtliche hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande¹³⁾ zwei weitere wesentliche Ergebnisse:

1) Aus den Bindungsordnungen $p_{\mu,\nu}$ lässt sich auf die deutliche Lokalisierung einer Doppelbindung zwischen den Zentren C(2) und C(3)¹⁴⁾ sowie auf die Ausbildung eines ziemlich regelmässig durchkonjugierten Tropyliumkerns im Siebenring schließen (vgl. Fig. 2)¹⁵⁾.

Auch die durch die π -Elektronendichten q_{μ} gekennzeichnete Ladungsverteilung entspricht diesem Bild, indem die Dichten an den Zentren C(2) und C(3) ungefähr $q_2 \approx q_3 \approx 1$ und auf den Zentren C(4) bis C(10) des Siebenrings $q_4 \approx q_5 \approx \dots \approx q_{10} \approx 6/7$ betragen. Diese beiden in sich geschlossenen Einheiten (Doppelbindung und Tropyliumkern) sind im Grundzustand, entsprechend dem erwähnten Modell, durch eine Bindung niedriger Doppelbindungsordnung ($p_{3,10} = 0,430$) locker gekoppelt¹⁶⁾.

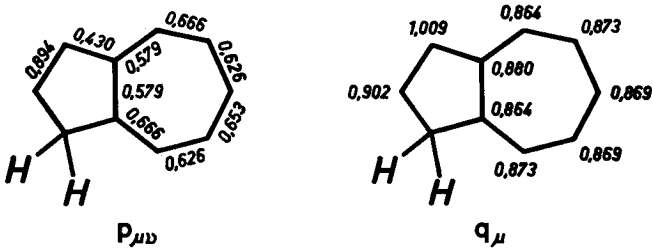


Fig. 2 Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ und π -Elektronendichten q_{μ} des Azulenium-Kations II

2) Innerhalb des von uns gewählten Hückel-Modells für II entspricht der längstwellige Uebergang - der mit der Bande bei 352 m μ zu identifizieren wäre (vgl. Fig. 1) - der Promotion eines Elektrons aus dem obersten, besetzten, bindenden MO ψ_4 in das unterste unbesetzte, antibindende MO ψ_5 ⁹⁾. Ein Blick auf die damit verknüpfte Änderung Δq_{μ} der π -Elektronendichten q_{μ} zeigt, dass dabei ca. 1/3 Elektron aus der 2,3-ständigen Doppelbindung in den Tropyliumkern transferiert wird (siehe Fig. 3). Somit wäre die längstwellige Absorptionsbande als Ladungstransferbande zu klassifizieren¹⁷⁾.

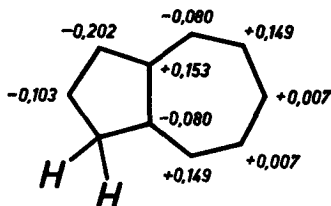
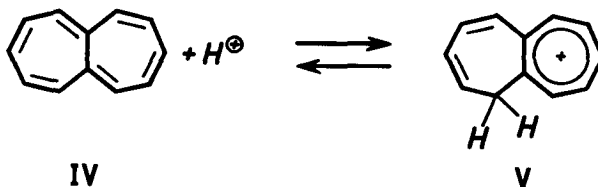


Fig. 3 Änderungen Δq_{π} der π -Elektronendichte bei der Promotion eines Elektrons aus dem obersten bindenden MO ψ_4 in das unterste antibindende MO ψ_5 des Azulenium-Kations II, berechnet auf Grund eines Hückel-Modells

Die unter 1) und 2) angegebenen Resultate deuten darauf hin, dass sowohl für das Azulenium-Kation II und für seine Benzologen als auch für das Heptalenium-Kation V¹⁸⁾, welches sich analog dem Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ aus dem Heptalen¹⁹⁾ IV durch Protonierung in Stellung 1 bildet, ein von Longuet-Higgins & Murrell²⁰⁾ vorgeschlagenes Modell adäquat ist, das sich speziell für locker gekoppelte π -Elektronensysteme eignet. In Anbetracht der Tatsache, dass man bei Benützung dieses Modells das interessierende System aus bekannten Molekeln zusammensetzt, kann dieses Vorgehen sinngemäss als ein "Molecules in Molecules"-Verfahren bezeichnet werden.



1.2. Das "Molecules in Molecules" Modell

Das "Molecules in Molecules" Modell kann zur Berechnung von Elektronenspektren von Molekeln, die aus zwei oder mehreren locker gekoppelten Systemen aufgebaut sind, verwendet werden. Darf in erster Näherung angenommen werden, dass im Grundzustand zwischen den Systemen jede Konjugation fehlt²¹⁾, dann sind die "Self-consistent" MO's, auf denen das "Molecules in Molecules" Modell aufgebaut ist, einer Molekel R-S die gleichen wie der Untersysteme R und S. In diesem Modell werden die elektronisch angeregten Zustände des π -Elektronensystems durch Linearkombinationen ψ_j aus den lokal angeregten Zuständen Λ_r und Λ_s und den Transferzuständen T_{rs} bzw. T_{sr} (in denen ein Elektron aus einem bindenden MO des einen Teilsystems in ein antibindendes MO des andern Teilsystems transferiert wird) beschrieben.

MO's des Teilsystems R

MO's des Teilsystems S

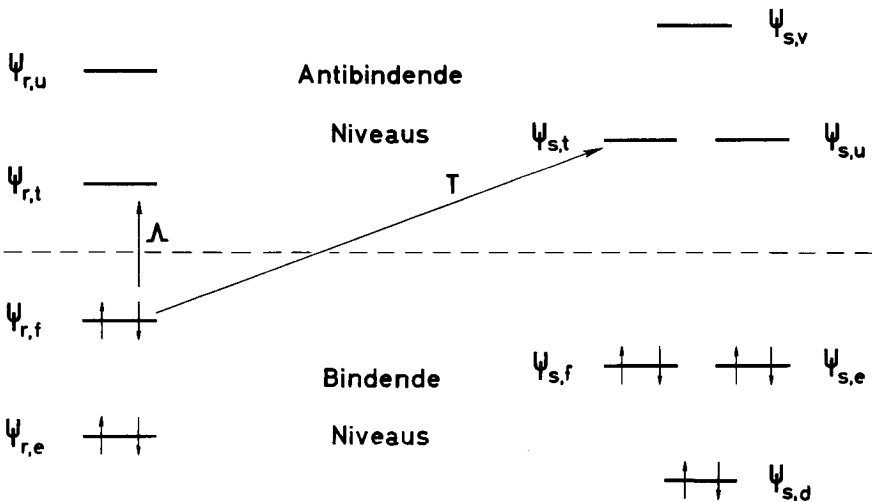


Fig. 4 Niveauschema zweier getrennter π -Elektronensysteme R und S

Sind die LCAO-MO's ψ_{rj} und ψ_{sj} bekannt, so können den lokal angeregten Zuständen Λ_r und Λ_s des gekoppelten Systems sowie den Transferzuständen T_{rs} Mehrelektronen-Spin-Orbitals zugeordnet werden, wobei die Konvention gelten soll, dass relativ zum Grundzustand

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \parallel \psi_a \bar{\psi}_a \psi_b \bar{\psi}_b \dots \psi_f \bar{\psi}_f \dots \psi_n \bar{\psi}_n \parallel$$

der Abkürzung $\psi_f^{-1} \psi_t$ die folgende Bedeutung zukommt

$$\begin{aligned} \psi_f^{-1} \psi_t &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2N!}} \parallel \psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_f \bar{\psi}_t \dots \psi_n \bar{\psi}_n \parallel \\ &+ \parallel \psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_t \bar{\psi}_f \dots \psi_n \bar{\psi}_n \parallel \end{aligned}$$

Die lokal angeregten Zustände und die Transferzustände können für das System R-S wie folgt angegeben werden:

$$\begin{array}{ll} \Lambda_1 = \psi_{rf}^{-1} \psi_{rt} & T_1 = \psi_{rf}^{-1} \psi_{st} \\ \Lambda_2 = \psi_{sf}^{-1} \psi_{st} & T_2 = \psi_{se}^{-1} \psi_{rt} \\ \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots \end{array}$$

Das eigentliche Modell besteht nun in der Linearkombination

$$\psi = \sum_i l_i \Lambda_i + \sum_j t_j T_j$$

welche die Matrixelemente des entsprechenden Variationsproblems relativ zum Mehrelektronen-Hamilton-Operator \mathcal{H} des gesamten π -Elektronensystems festlegt. Diese Matrixelemente können nach folgenden Formeln berechnet werden.

Elemente der Hauptdiagonalen

Die Energien $E(\Lambda_r) = \langle \Lambda_r | \mathcal{H} | \Lambda_r \rangle$ der reinen lokal angeregten Zustände Λ_r bzw. Λ_s können den bekannten Elektronenspektren der Systeme R und S entnommen werden. (Elemente $E(\Lambda_r)$ bzw. $E(\Lambda_s)$ in der allg. Matrix der Fig. 5).

Die Energien der reinen Transferzustände lassen sich nach einem Vorschlag von Murrell^{17), 22)} im allgemeinen derart berechnen, dass die Differenz der Ionisierungsenergie des Elektronendonators \mathcal{D} und der Elektronenaffinität des Akzeptors \mathcal{A} um die bei der Ladungstrennung auftretende Coulomb-Energie C korrigiert wird: (Elemente $E(T_s)$)

$$\langle T_s | \mathcal{H} | T_s \rangle = I_{\mathcal{D}} + A_{\mathcal{A}} + C \quad (1)$$

Kreuzterme

Kreuzterme zwischen den lokal angeregten Zuständen des gleichen Teilsystems sind Null, da die innerhalb der Teilsysteme auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen dadurch berücksichtigt werden, dass man die Energien der lokal angeregten Zustände von R und S den experimentellen Absorptionsspektren entnimmt.

Sind $\psi_a^{-1} \psi_b$ und $\psi_c^{-1} \psi_d$ zwei lokal angeregte Zustände von zwei verschiedenen Systemen (z. B. $\psi_{rf}^{-1} \psi_{rt}$ und $\psi_{sf}^{-1} \psi_{st}$ in Fig. 4) oder zwei Transferzustände, die einem Transfer in gleicher Richtung entsprechen, (z. B. $\psi_{rf}^{-1} \psi_{st}$ und $\psi_{re}^{-1} \psi_{su}$), so wird ihre Wechselwirkung nach folgender Formel²⁰⁾ berechnet, wobei im ersten Fall der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung, im zweiten Fall der erste Term verschwindet (Elemente Γ_{rs} bzw. T_{rs}):

$$\begin{aligned} \langle \psi_a^{-1} \psi_b | \mathcal{H} | \psi_c^{-1} \psi_d \rangle &= 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{a\mu} c_{b\mu} c_{c\nu} c_{d\nu} \langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle \\ &- \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{a\mu} c_{c\mu} c_{b\nu} c_{d\nu} \langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

Die Integrale $\langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle$ dürfen in der von Pople²³⁾ vorgeschlagenen Näherung bestimmt werden, da die $r_{\mu\nu}$ im allgemeinen gross sind:

$$\langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle = \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

Dabei bedeuten die $r_{\mu\nu}$ die interatomaren Abstände zwischen den AO's μ und ν und die $c_{j\mu}$ die Koeffizienten der betreffenden LCAO-MO's.

Die Kreuzterme zwischen den Transferzuständen $\psi_a^{-1} \psi_c$ (z.B. $\psi_{rf}^{-1} \psi_{st}$) bzw. $\psi_d^{-1} \psi_b$ (z.B. $\psi_{sf}^{-1} \psi_{rt}$) und dem lokal angeregten Zustand $\psi_a^{-1} \psi_b$ (z.B. $\psi_{rf}^{-1} \psi_{rt}$) bzw. dem Grundzustand Γ_o sind durch folgende Formeln definiert 20): (Elemente $\Gamma_r T_{rs}$ bzw. $\Gamma_o T_{rs}$)

$$\begin{aligned} \langle \psi_a^{-1} \psi_b | H^C | \psi_a^{-1} \psi_c \rangle &= \beta \cdot c_{b\varphi} \cdot c_{c\epsilon} \\ \langle \psi_a^{-1} \psi_b | H^C | \psi_d^{-1} \psi_b \rangle &= -\beta \cdot c_{a\varphi} \cdot c_{d\epsilon} \\ \langle \Gamma_o | H^C | \psi_a^{-1} \psi_c \rangle &= \sqrt{2} \cdot \beta \cdot c_{a\varphi} \cdot c_{c\epsilon} \end{aligned} \quad (3)$$

wobei φ und ϵ die Laufzahlen der Zentren zwischen denen die koppelnde Bindung liegt und β den Kopplungsparameter zwischen den beiden Systemen bedeuten.

Zustand	Γ_o	Λ_r	Λ_s	T_s
Γ_o	0	0	0	$\Gamma_o T_{rs}$
Γ_r	0	$\begin{matrix} E(\Lambda_r) & 0 \\ & E(\Lambda_r) \\ 0 & E(\Lambda_r) \end{matrix}$	Γ_{rs}	$\Gamma_r T_{rs}$
Λ_s	0	Γ_{rs}	$\begin{matrix} E(\Lambda_s) & 0 \\ 0 & E(\Lambda_s) \end{matrix}$	$\Gamma_s T_{rs}$
T_s	$\Gamma_o T_{rs}$	$\Gamma_r T_{rs}$	$\Gamma_s T_{rs}$	$\begin{matrix} E(T_s) & T_{rs} \\ T_{rs} & E(T_s) \end{matrix}$

Fig. 5 Allgemeine Wechselwirkungsmatrix unter Annahme von drei lokal angeregten Zuständen im System R, zwei lokal angeregten Zuständen im System S und zwei Transferzuständen

2. DIE ELEKTRONENSPEKTREN DES AZULENIUM-KATIONS SEINER BENZOLOGEN UND DES HEPTALENIUM-KATIONS ²⁴⁾

2.1. Das Spektrum des Azulenium-Kations

Gestützt auf die in der Einleitung erwähnten Ergebnisse des Hückel-Modells⁸⁾ von II und in Anlehnung an die von Dewar & Schmeising²¹⁾ postulierte Annahme des Fehlens jeglicher Konjugation im Grundzustand zwischen solch locker gekoppelten Systemen, wie sie die Doppelbindung C(2) = C(3) und der Tropyliumkern in II darstellen, verwenden wir das zitierte Modell von Longuet-Higgins & Murrell²⁰⁾, das diesen Voraussetzungen weitgehend entspricht.

Die elektronisch angeregten Zustände des π -Elektronensystems werden durch Linearkombinationen ψ_j aus den lokal angeregten Zuständen Λ_r des Tropylium-Kations und der Doppelbindung und aus Transferzuständen T_{rs} beschrieben.

Den Ausgangspunkt bilden die beiden obersten bindenden MO's ψ_1 und ψ_2 und die beiden untersten, antibindenden MO's ψ_{-1} und ψ_{-2} des Tropylium-Kations III (vgl. Fig. 6) sowie die beiden MO's Θ_1 und Θ_{-1} der Doppelbindung²⁵⁾:

$$\psi_1 = 0,418 (\phi_2 - \phi_7) + 0,521 (\phi_3 - \phi_6) + 0,232 (\phi_4 - \phi_5),$$

$$\psi_2 = 0,535 (\phi_1) + 0,333 (\phi_2 + \phi_7) - 0,119 (\phi_3 + \phi_6) - 0,482 (\phi_4 + \phi_5),$$

$$\psi_{-1} = -0,521 (\phi_2 - \phi_7) + 0,232 (\phi_3 - \phi_6) + 0,418 (\phi_4 - \phi_5),$$

$$\psi_{-2} = 0,535 (\phi_1) - 0,119 (\phi_2 + \phi_7) - 0,482 (\phi_3 + \phi_6) + 0,333 (\phi_4 + \phi_5),$$

$$\Theta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vartheta_1 + \vartheta_2),$$

$$\Theta_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

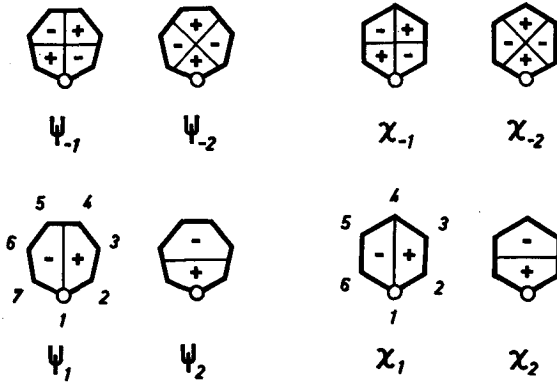


Fig. 6 Schematische Darstellung der Hückel-MO's des Tropyliumkerns und des Benzolkerns. Das Zeichen O markiert die Stelle, an der die koppelnde Bindung angreift

Die lokal angeregten Zustände und die Transferzustände werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
 A_E &= \Theta_1^{-1} \Theta_{-1}, \\
 A_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-2} - \psi_2^{-1} \psi_{-1}) = A(^1L_b), \\
 A_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-1} + \psi_2^{-1} \psi_{-2}) = A(^1L_a), \\
 A_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-2} + \psi_2^{-1} \psi_{-1}) = A(^1B_b), \\
 A_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-1} - \psi_2^{-1} \psi_{-2}) = A(^1B_a), \\
 T_1 &= \Theta_1^{-1} \psi_{-1}, \\
 T_2 &= \Theta_1^{-1} \psi_{-2}.
 \end{aligned}$$

Die Matrixelemente werden nach den in der Einleitung angegebenen Formeln berechnet, wobei als Referenzwert die Energie des Grundzustandes Γ_0 dient, welche Null gesetzt wurde.

Die Energien $E(\Lambda_r) = \langle \Lambda_r | \mathcal{H} | \Lambda_r \rangle$ der reinen lokal angeregten Zustände Λ_r wurden den bekannten Spektren des Tropylium-Kations^{10), 26)} und des Aethylens bzw. alkylsubstituierter Aethylene²⁷⁾ entnommen.

Tropylium-Kation

Zustände	Zuordnung nach PLATT ²⁸⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(\Lambda_r)$ in eV	ϵ	$f^{29)}$
Λ_1	1L_b	274	36500	4,53	4500	0,07
Λ_2	1L_a					
Λ_3	1B_b	217	46100	5,72	41000	0,80
Λ_4	1B_a					

Aethylen²⁷⁾

Zustand	Zuordnung nach PLATT ²⁸⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(\Lambda_E)$ in eV	ϵ	$f^{29)}$
Λ_E	1B	180	56000	6,94	10000	0,30

Die Energien der reinen Transferzustände berechnen sich nach der Formel (1), wobei im vorliegenden Fall des Azulenium-Kations (und damit auch der andern in diesem Kapitel behandelten Kationen) der Coulomb-Term C wegfällt, da bei einem Transfer entsprechend $\Theta_1^{-1} \psi_{-1}$ und $\Theta_1^{-1} \psi_{-2}$ keine Ladungstrennung, sondern nur eine Ladungsverlagerung auftritt. Auch werden damit die Energien der beiden Transferzustände T_1 und T_2 gleich, indem die unterschiedliche Verteilung des transferierten Elektrons entsprechend ψ_{-1}^2 und ψ_{-2}^2 keinen Einfluss auf die Energie hat. Somit bleibt als einzige Unbekannte die Elektronenaffinität A_{Tr} des Tropyliumkerns, die als freier Parameter in die Rechnung eingeht und anhand der längstwelligsten Transferbande des Kations II geeicht werden muss.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Transfer in umgekehrter Richtung (d.h. der Transfer eines Elektrons aus dem Tropyliumkern in die Doppelbindung) kaum zu berücksichtigen ist, da die notwendige Energie zur Ausbildung eines doppelt positiv geladenen Tropyliumkerns und einer negativen Doppelbindung einen unverhältnismässig hohen Wert annimmt.

Die Kreuzterme zwischen lokal angeregten Zuständen des Tropyliumkerns und der Doppelbindung werden nach Formel (2) berechnet. Die so erhaltenen Wechselwirkungs-Terme sind wahrscheinlich etwas zu gross, doch hat es sich erwiesen, dass dadurch keine wesentliche Einbusse in der erzielbaren Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in Kauf genommen werden muss.

Zur Berechnung der $r_{\mu\nu}$ müssen bestimmte Annahmen über die Geometrie des Systems II gemacht werden. Es wurde vorausgesetzt, dass sämtliche C-Atome des Azulenium-Kations in einer Ebene liegen. Allen Bindungen wurde die feste Bindungslänge $r = 1,40 \text{ \AA}$ zugeordnet. Ausserdem wurde angenommen, dass sowohl der Siebenring als auch der Fünfring von II regelmässig sind.

Eine Berechnung der Kreuzterme zwischen den Transferzuständen nach der gleichen Formel zeigt, dass sie alle unterhalb 0,1 eV liegen, und somit ohne wesentliche Verfälschung der Resultate vernachlässigt werden können. Die gleiche Vereinfachung ergab sich auch bei allen andern in diesem Kapitel zitierten Berechnungen.

Die Berechnung der Kreuzterme zwischen Transferzuständen und den lokal angeregten Zuständen des Tropyliumkerns und der Doppelbindung erfolgt nach Formel (3). Dabei wird angenommen, dass die Doppelbindung am Zentrum 1 des Tropyliumkerns angreift. Der β -Wert ist derjenige, der dieser Bindung zwischen den Zentren C(3) und C(10) zukommt. Für eine Bindung mit einer Doppelbindungsordnung von ca. 0,43 (wie sie auch in anderen locker gekoppelten Systemen, z. B. im Butadien oder im Styrol vorliegt) beträgt er nach den Berechnungen von Pariser & Parr³⁰⁾ $\beta = -1,68 \text{ eV}$. Es lässt sich leicht zeigen - was im vorliegenden Fall durch numerische Experimente bestätigt werden konnte -, dass kleinere Abweichungen von diesem Wert keinen signifikanten Einfluss auf die Resultate haben (siehe weiter unten).

Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass sich bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der Transferzustände mit dem Grundzustand Γ_0 die Resultate nur sehr wenig ändern, deshalb wurden diese Wechselwirkungsterme bei allen in diesem Kapitel zitierten Berechnungen weggelassen.

Für das Azulenium-Kation ergab sich folgende Wechselwirkungsmatrix, in der nur noch die Energie $E(T_1) = E(T_2)$ der reinen Transferzustände unbekannt ist.

Zustand	Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_4	Λ_E	T_1	T_2
Λ_1	4,53	0	0	0	-0,0763	-0,2672. β	0
Λ_2		4,53	0	0	0,5248	0	0,2672. β
Λ_3			5,72	0	0,4739	0,2672. β	0
Λ_4				5,72	-0,8817	0	-0,2672. β
Λ_E					6,94	0	-0,3780. β
T_1						$E(T_1)$	0
T_2							$E(T_2)$

Fig. 7 Wechselwirkungsmatrix des Azulenium-Kations

Die auf die skizzierte Weise erhaltene Matrix der Ordnung 7×7 wurde für eine Reihe von expliziten Werten die der Energie der entarteten Transferzustände T_1 und T_2 zugeordnet wurden ($E(T_1) = E(T_2) = 3,5$ bis $4,5$ eV) auf einer IBM-1620 Rechenanlage diagonalisiert. Ausserdem wurde der Einfluss des Kopplungsparameters β auf die Lage der Energieterme untersucht, indem β im Intervall $-1,5$ bis $-2,5$ eV variiert wurde. Sämtliche in den folgenden Tabellen zitierten Resultate beziehen sich aber, wie erwähnt, auf $\beta = -1,68$ eV.

Anschliessend sei erwähnt, dass, abgesehen von den weiter unten explizit angegebenen Abweichungen, sämtliche theoretischen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung unter den hier für das Kation II beschriebenen Voraussetzungen erhalten wurden.

In der Fig. 8 und der Tab. I sind diejenigen theoretischen Resultate mit den experimentellen Werten³¹⁾ verglichen worden, die man für das Azulenium-Kation II dann erhält, wenn man für die Energie der Transferzustände T_1 und T_2 den Wert $E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV einsetzt. Diese Grösse wurde so ermittelt, dass die Lage des längstwelligen berechneten Ueberganges $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$ mit dem Maximum bei 28400 cm^{-1} der ersten Bande des Kations II zusammenfällt. Wie die Fig. 8 zeigt, spricht vor allem dieser Uebergang und der darauf folgende ($\Gamma_0 \rightarrow \Psi_2$) auf die Wahl des Energiewerts $E(T_1) = E(T_2)$ an, so dass die beabsichtigte Eichung mit

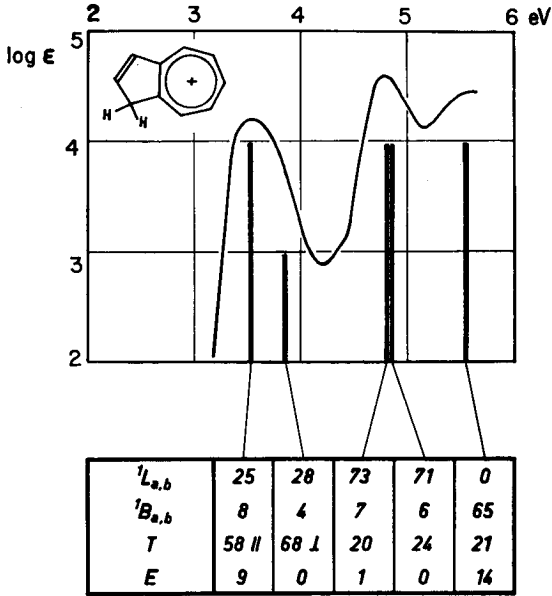


Fig. 8 Azulenium-Kation II (Spektrum in 60-proz. Schwefelsäure)

Tabelle I Azulenium-Kation (II) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV)

	E		gemessen ³¹⁾ cm ⁻¹	1L_b	1L_a	1B_b	1B_a	Λ_E	T_1	T_2
	berechnet eV	cm ⁻¹		Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_4			
Ψ_1	(3,52)	(28400)	28400	0,06	-0,49	-0,08	0,27	0,30	0,09	0,76
Ψ_2	3,84	30900		0,53	0,07	-0,19	-0,03	0	0,82	-0,11
Ψ_3	4,79	38600	38600	-0,44	0,73	-0,14	0,21	0,03	0,25	0,38
Ψ_4	4,79	38600		0,71	0,44	0,20	0,12	0	-0,41	0,26
Ψ_5	5,51	44400	45500	0,05	0	-0,45	0,67	0,37	-0,18	-0,42
Ψ_6	5,86	47200		-0,08	-0,05	0,80	0,52	0	0,24	-0,16

relativ guter Genauigkeit vollzogen werden kann. Wie aus der Tab. I hervorgeht, sind die beiden niedrigsten Zustände vor allem Ladungstransferzustände, wobei der erste (Ψ_1) grosso modo einer Polarisation des betreffenden Ueberganges entlang der langen Achse des Kations (Symbol \parallel), der zweite (Ψ_2) seiner solchen senkrecht zu ihr (Symbol \perp) entspricht. Das in Fig. 8 qualitativ ausgedrückte Intensitätsverhältnis der beiden Uebergänge stützt sich auf diese Zuordnung und bedingt die für die Eichung getroffene Annahme, dass der erste der beiden Uebergänge, d. h. der intensivere, dem beobachteten Maximum entspricht. Für eine genauere semi-quantitative Schätzung der Uebergangintensitäten ist das hier verwendete Modell weniger geeignet, da durch die Annahme der Orthogonalität der einzelnen AO's ("zero differential overlap-Näherung") beispielsweise die wichtigen Intensitätsbeiträge der Transferzustände verschwinden (vgl. dazu die zusammenfassende Arbeit von Murrell¹⁷).

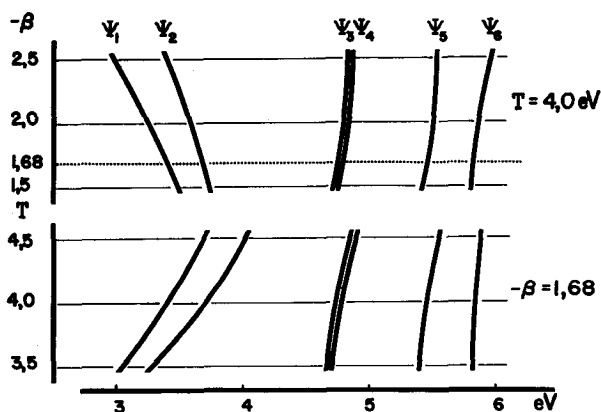


Fig. 9 Abhängigkeit der Energie der hybriden Zustände Ψ_J des Modells des Azulenium-Kations II von β und von der Energie der Transferzustände

Oberes Diagramm: Abhängigkeit von β für einen festen Wert der Energie der Transferzustände von 4,0 eV. Die Ordinate bei $-\beta = 1,68$ eV entspricht dem von Pariser & Parr vorgeschlagenen Wert, der für alle Berechnungen der vorliegenden Arbeit Verwendung fand. Unteres Diagramm: Abhängigkeit von der Energie der Transferzustände für den festen Parameterwert $-\beta = 1,68$ eV.

Während die in der Tab. I angegebenen Zahlen die Koeffizienten der reinen Zustände in den Linearkombinationen Ψ_J bedeuten, wurden unter die entsprechenden

Banden der Fig. 8 die Teilsummen der Quadrate dieser Zahlen, ausgedrückt in Prozent, gesetzt. Sie geben demzufolge einen Ueberblick über die Beiträge bestimmter Typen von "reinen Zuständen" Λ_r und T_{rs} zum hybriden Zustand Ψ_j und definieren somit den "Charakter" der betreffenden Bande. So weist z.B. die intensive längstwellige Absorptionsbande von II bei 3,52 eV rund 60 % Ladungstransfer-Charakter auf, d.h. etwa doppelt soviel, als man auf Grund der einfachen LCAO-MO-Rechnung nach Hückel erwarten würde (vgl. Fig. 3).

Was die Abhängigkeit der Energie der einzelnen Zustände Ψ_j und damit der Lage der berechneten Bandenlagen von β betrifft, so zeigen numerische Experimente, dass mit zunehmendem Absolutbetrag von β (untersucht im Intervall von -1,5 bis -2,5 eV) sich die Energien $E(\Psi_1)$ und $E(\Psi_2)$ nach niedrigeren Werten (bathochrom) verschieben, während alle anderen Energien nach höheren Werten (hypsochrom) verlagert werden. Die bathochromen Verschiebungen sind wesentlich grösser als die hypsochromen, entsprechend dem höheren Ladungstransfer-Charakter der Zustände Ψ_1 und Ψ_2 .

Das "Molecules in Molecules"-Modell liefert eine recht anschauliche Erklärung dafür, dass trotz der nur lockeren Kopplung der 2,3-ständigen Doppelbindung an den Tropyliumkern das Spektrum des Azulenium-Kations von jenem des Tropylium-Kations III viel stärker und prinzipiell anders abweicht, als beispielsweise das Spektrum des Indens von jenem des Benzols. Im Inden tritt zwischen der α -Bande ($^1A \rightarrow ^1L_b$)²⁸⁾ und der p-Bande ($^1A \rightarrow ^1L_a$)²⁸⁾ des Benzolkerns eine neue Bande auf, die Ladungstransfer-Charakter (bzw. Ladungsresonanz-Charakter) aufweist²⁰⁾, während im Spektrum des Azulenium-Kations die Ladungstransferbanden den im wesentlichen lokal angeregten Zuständen entsprechenden Banden vorgelagert sind. Der Grund dafür liegt in der stark erhöhten Elektronenaffinität des Tropyliumkerns relativ zu derjenigen des Benzols. Dadurch ergibt sich eine Verlagerung der Energie der reinen Transferzustände T_1 und T_2 nach wesentlich niedrigeren Energiewerten, obgleich in diesem speziellen Falle der Coulomb-Term C - der ebenfalls eine Energiedepression bewirken würde - Null wird.

Der Ausfall des Coulomb-Terms bringt auch mit sich, dass die Energien $E(T_1)$ und $E(T_2)$ nur wenig von der Polarität und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängen, in dem sich das Kation II befindet. Da durch den Transfer eines Elektrons aus der Doppelbindung in den Tropyliumkern keine Ladungstrennung erfolgt und somit kein Dipol aufgebaut wird, wirkt sich ein beim senkrechten Uebergang von Γ_0 zum betreffenden angeregten Zustand Ψ_j im Lösungsmittel "eingefrorenes"

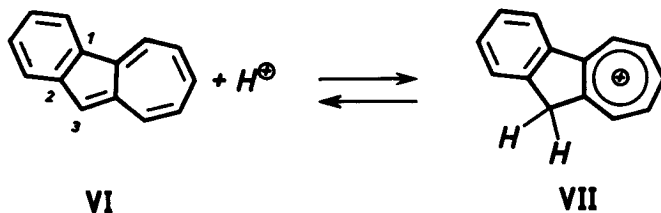
Reaktionsfeld³²⁾ unwesentlich auf die Energie von Ψ_J und somit auf die Anregungsenergie aus. Im Gegensatz zu Transferbanden in neutralen Systemen, welche den typischen solvatochromen Effekten unterworfen sind³³⁾, ist das Spektrum des Azulenium-Kations weitgehend vom Typus und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels unabhängig, obschon die längstwellige Bande eine typische Ladungstransferbande ist (siehe Fig. 1).

Aus der Energie $E(T_1) = E(T_2) = 4,23 \text{ eV}$ und der bekannten Ionisierungsenergie des Aethylens, $I_{\text{Aethylen}} = 10,6 \text{ eV}$ ³⁴⁾ lässt sich die Elektronenaffinität des Tropyliumkerns, bzw. die Ionisierungsenergie des Tropyliiden-Radikals C_7H_7 , als Differenz berechnen. Der so gefundene Wert von $I_{\text{Tropyliiden-Radikal}} = 6,4 \text{ eV}$ stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert von $6,6 \text{ eV}$ ³⁵⁾ sehr gut überein. Für alle nachfolgenden Berechnungen wurde für die Elektronenaffinität des Tropyliumkerns der Wert $A_{\text{Tropylium-Kation}} = -I_{\text{Tropyliiden-Radikal}} = -6,4 \text{ eV}$ verwendet.

2.2. Das Spektrum der Benzazulenium-Kationen

2.2.1. 1,2-Benzazulenium-Kation

Die theoretische Berechnung des Absorptionsspektrums des 1,2-Benzazulenium-Kations VII³¹⁾, das sich durch Protonierung des 1,2-Benzazulens (VI)³⁶⁾ in Stellung 3 bildet, verläuft analog



der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Berechnung des Spektrums des Azulenium-Kations II. Einzig die folgenden Zusätze und Abänderungen sind anzubringen:

1) Die Hückel-MO's Θ_1 und Θ_{-1} der Doppelbindung sind durch die entarteten, bindenden und antibindenden MO's χ_1, χ_2 bzw. χ_{-1}, χ_{-2} des Benzolkernes zu ersetzen (vgl. auch Fig. 6).

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6), \\ \chi_2 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6), \\ \chi_{-1} &= \frac{1}{2} (-\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 + \phi_6), \\ \chi_{-2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6).\end{aligned}$$

Dadurch ergeben sich anstelle des einzigen lokal angeregten Zustandes $\Lambda_E = \Theta_1^{-1} \Theta_{-1}$ der Doppelbindung im Kation II vier solcher Zustände $\Lambda_{r'}$ im Benzolkern, deren Eigenfunktionen wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned}\Lambda_{1'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-2} - \chi_2^{-1} \chi_{-1}) = \Lambda(^1L_b), \\ \Lambda_{2'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-1} + \chi_2^{-1} \chi_{-2}) = \Lambda(^1L_a), \\ \Lambda_{3'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-2} + \chi_2^{-1} \chi_{-1}) = \Lambda(^1B_b), \\ \Lambda_{4'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-1} - \chi_2^{-1} \chi_{-2}) = \Lambda(^1B_a).\end{aligned}$$

Die dazu gehörigen Energien $E(\Lambda_{r'}) = \langle \Lambda_{r'} | \mathcal{H} | \Lambda_{r'} \rangle$ können dem Spektrum des Benzols³⁷⁾ entnommen werden.

Zustände	Zuordnung nach PLATT 28)	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(\Lambda_{r'})$ in eV	ϵ	$f^{29)}$
$\Lambda_{1'}$	1L_b	264	38000	4,71	110	0,002
$\Lambda_{2'}$	1L_a	208	48000	5,95	6600	0,10
$\Lambda_{3'}$	1B_b	185	54500	6,75	46000	0,69
$\Lambda_{4'}$	1B_a					

2) Abgesehen von der Erhöhung der Zahl der lokal angeregten Zustände Λ_r nimmt auch die Zahl der entarteten Transferzustände T_{rs} zu, da das auf den Troppyliumkern übergeführte Elektron entweder dem MO χ_1 oder dem MO χ_2 des Benzolkerns entstammen kann:

$$T_{1'} = \chi_1^{-1} \psi_{-1}, \quad T_{2'} = \chi_1^{1-} \psi_{-2},$$

$$T_{3'} = \chi_2^{-1} \psi_{-1}, \quad T_{4'} = \chi_2^{-1} \psi_{-2}.$$

Diese 4 Zustände T_{rs} sind in unserem Modell wegen des Verschwindens des Coulomb-Term entartet. Die Energie $E(T_{1'}) = E(T_{2'}) = E(T_{3'}) = E(T_{4'})$ lässt sich, gestützt auf die Eichung der Transferzustände im Azulenium-Kation II

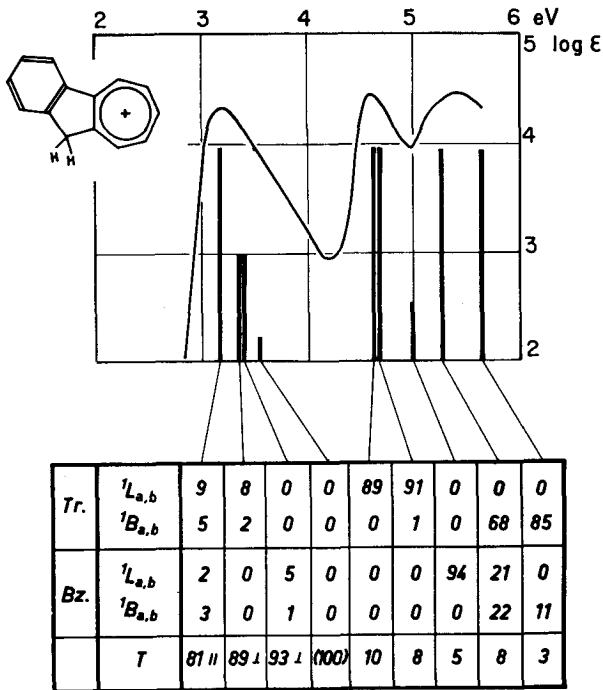


Fig. 10 1,2-Benzazulenium-Kation VII (Lösungsmittel 60-proz. Schwefelsäure)

($E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV) aus der Differenz der Ionisierungsenergien ΔI der Doppelbindung und des Benzolkerns³⁴⁾ berechnen, so dass im vorliegenden Fall im Prinzip keine frei wählbaren Parameter mehr verbleiben. Es erweist sich aber, dass die Differenz ΔI der Ionisierungsenergien, die für das vorliegende Modell in Frage kommt, nur sehr ungenau bekannt ist. (ΔI (Benzol/Aethylen $\approx 1,2$ bis $1,4$ eV; ΔI (Toluol/Propylen) $\approx 0,6$ bis $0,9$ eV). In dieser Arbeit wurde $\Delta I = 0,7$ eV gesetzt, so dass $E(T_1) = E(T_2) = E(T_3) = E(T_4) = 3,53$ eV beträgt.

Die durch Diagonalisierung der Matrix der Ordnung 12×12 erhaltenen Eigenwerte $E(\Psi_j)$ und Eigenfunktionen Ψ_j sind in Tab. II angegeben und in Fig. 10 mit dem experimentell bestimmten Spektrum des Kations VII³¹⁾ verglichen.

Tabelle II 1,2-Benzazulenium-Kation (VII)

($\beta = -1,68$ eV; $E(T_1) = E(T_2) = E(T_3) = E(T_4) = 3,53$ eV)

	E		1L_b	1L_a	1B_a	1B_b	1L_b	1L_a	1B_b	1B_a	T_1'	T_2'	T_3'	T_4'	
	berechnet	gemessen ³¹⁾	A_1	A_2	A_3	A_4	A_1'	A_2'	A_3'	A_4'					
	eV	cm^{-1}													
Ψ_1	(3,19)	(25700)	25700											0,90	
Ψ_2	3,36	27100		0,29			0,29		-0,15		-0,04		-0,04	-0,15 0,93	
Ψ_3	3,41	27500		0,05			0,05		0		0,23		0,10	0,95 0,15	
Ψ_4	3,53	28500												1,00	
Ψ_5	4,64	37400							0,94	0,07			-0,04	0,03	0,32
			37000												
Ψ_6	4,64	37400		0,95			0,95		0,10		0		0,02	0 -0,28	
Ψ_7	4,99	40200		0			0		-0,03		0,97		-0,05	-0,23 0	
Ψ_8	5,25	42300							0,06	0,83			0,12	-0,46	-0,29
			43800												
Ψ_9	5,63	45400		-0,06			-0,06		0,92		0,03		0,33	-0,06 0,17	

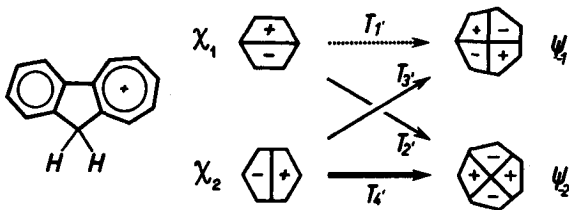


Fig. 11 Schematische Darstellung der vier Transferzustände T_1 , T_2 , T_3 , und T_4 des Benzazulenium-Kations VII

Die Dicke der Pfeile soll qualitativ auf die Intensität der betreffenden Banden hinweisen.

des 5,6-Benzazulens³¹⁾ darf geschlossen werden, dass das Kation IX im erwähnten Gleichgewicht dominiert und deshalb sein Absorptionsspektrum beobachtet wird.

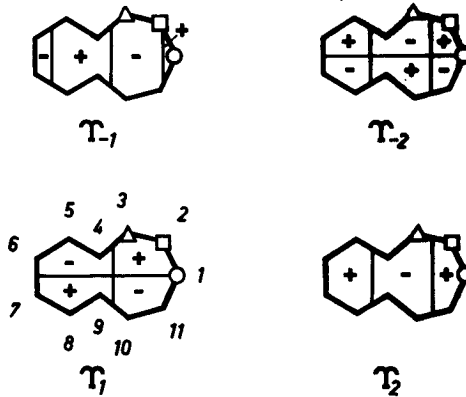


Fig. 12 Schematische Darstellung der Hückel - MO's des Benzotropyliumkerns

Die Stellungen, an denen die koppelnde Bindung angreift, sind:

- O 5,6-Benzazulenium-Kation IX, Δ 4,5-Benzazulenium-Kation XII,
- 4,5-Benzazulenium-Kation XIII

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Bandenlagen darf als Stütze dieser Annahme gelten.

Im vorliegenden Fall sind, bezüglich dem für das Azulenium-Kation II skizzierten Modell, die folgenden Änderungen vorzunehmen:

1) Wir betrachten das Kation IX als ein System, das durch lockere Kopplung einer Doppelbindung mit einem Benzotropyliumkern^{26) 39)} entsteht. Die beiden bindenden (Y_1 , Y_2) und die beiden antibindenden (Y_{-1} , Y_{-2}) Hückel - MO's dieser Einheit sind wie folgt definiert⁴⁰⁾ (siehe Fig. 12):

$$\begin{aligned}
 Y_1 &= 0,333 (\phi_2 - \phi_{11}) + 0,267 (\phi_3 - \phi_{10}) - 0,119 (\phi_4 - \phi_9) \\
 &\quad - 0,482 (\phi_5 - \phi_8) - 0,267 (\phi_6 - \phi_7), \\
 Y_2 &= 0,391 (\phi_1) + 0,226 (\phi_2 + \phi_{11}) - 0,130 (\phi_3 + \phi_{10}) \\
 &\quad - 0,376 (\phi_4 + \phi_9) + 0,071 (\phi_5 + \phi_8) + 0,458 (\phi_6 + \phi_7),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{-1} &= 0,487(\phi_1) - 0,055(\phi_2 + \phi_{11}) - 0,475(\phi_3 + \phi_{10}) \\
 &\quad + 0,162(\phi_4 + \phi_9) + 0,276(\phi_5 + \phi_8) - 0,225(\phi_6 + \phi_7), \\
 Y_{-2} &= 0,482(\phi_2 - \phi_{11}) - 0,267(\phi_3 - \phi_{10}) - 0,333(\phi_4 - \phi_9) \\
 &\quad + 0,119(\phi_5 - \phi_8) + 0,267(\phi_6 - \phi_7).
 \end{aligned}$$

Die auf diesen MO's basierenden, vier niedrigsten angeregten Zustände des Benz-tropylium-Kations, die hier als $\Lambda_{1''}$, $\Lambda_{2''}$, $\Lambda_{3''}$ und $\Lambda_{4''}$ bezeichnet worden sind ⁴¹⁾, werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{1''} &= Y_1^{-1} Y_{-1} && = \Lambda(^1L_b), \\
 \Lambda_{2''} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} Y_{-2} - Y_2^{-1} Y_{-1}) = \Lambda(^1L_a), \\
 \Lambda_{3''} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} Y_{-2} + Y_2^{-1} Y_{-1}) = \Lambda(^1B_a), \\
 \Lambda_{4''} &= Y_2^{-1} Y_{-2} && = \Lambda(^1B_b).
 \end{aligned}$$

Auch hier lässt sich die zu den lokal angeregten Zuständen Λ_r'' gehörige Energie dem bekannten Absorptionsspektrum des Benz-tropylium-Kations ²⁶⁾ entnehmen.

Zustände	Zuordnung ⁴¹⁾	λ_{max} in m μ	ν_{max} in cm ⁻¹	$E(\Lambda_r'')$ in eV	ϵ	$f^{29)}$
$\Lambda_{1''}$,	1L_b	425	23 500	2,91	1 700	0,03
$\Lambda_{2''}$,	1L_a	338	29 600	3,67	3 200	0,03
$\Lambda_{3''}$,	1B_a	282	35 500	4,40	50 000	0,5
$\Lambda_{4''}$,	1B_b	234	42 700	5,31	18 000	(0,2)

2) Wie für Π erhält man auch hier nur zwei Transferzustände $T_{1''}$ und $T_{2''}$, entsprechend der Ueberführung eines Elektrons aus der Doppelbindung in eines der beiden antibindenden MO's Y_{-1} und Y_{-2} . Die Energie $E(T_{1''})$ kann ausgehend von der Energie $E(T_1)$ des Azulenium-Kations erhalten werden, indem man die Differenz ΔA zwischen der Elektronenaffinität des Tropylium-Kations und des Benz-tropylium-Kations von $E(T_1)$ abzieht. ΔA lässt sich auf polarographischem Wege messen ⁴²⁾ und beträgt im vorliegenden Fall $\Delta A = 0,2$ eV, wobei das Tropylium-Kation das

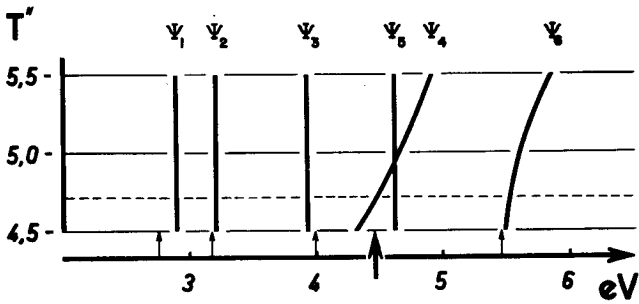


Fig. 13 Abhängigkeit der Energie der hybriden Zustände Ψ_J des Modells des 5,6-Benzazulenium-Kations IX von der Energie des zweiten Transferzustandes T_2 .

Die senkrechten Pfeile entlang der Abszisse entsprechen den Bandenmaxima des Spektrums von IX; der hervorgehobene Pfeil kommt jener Bande zu, auf die der zweite Transferzustand geeicht wurde.

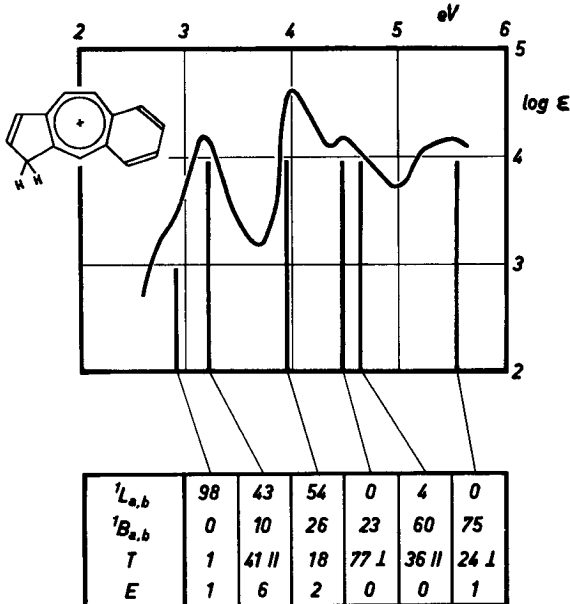


Fig. 14 5,6-Benzazulenium-Kation IX (Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure)

schwerer reduzierbare Teilchen ist. Demzufolge ist für $E(T_{1,,})$ der Wert 4,03 eV einzusetzen. Die Energie $E(T_{2,,})$ ist hier von $E(T_{1,,})$ verschieden, da die Hückel-MO-s Y_{-1} und Y_{-2} des Benzotropylium-Kations nicht mehr entartet sind. Sie kann, ähnlich wie $E(T_1)$ des Kations II, durch Eichung ermittelt werden. Wie die Fig. 13 zeigt, ist die berechnete Position der langwelligen Banden des Kations IX unabhängig von der Wahl der zunächst noch unbekanntem Energie $E(T_{2,,})$ und einzig durch die vorgegebene Grösse $E(T_{1,,})$ bestimmt, so dass der am meisten interessierende Teil des Spektrums wiederum a priori, d. h. ohne zusätzliche willkürliche Parameter, berechnet werden kann. In Anbetracht der wenig differenzierten Struktur des Spektrums des 5,6-Benzazulenium-Kations IX in der Region unterhalb von 5 eV lässt sich $E(T_{2,,})$ nur sehr ungenau bestimmen (vgl. Fig. 13 und Fig. 14). Ein Wert von $E(T_{2,,}) = 4,7$ eV scheint den beobachteten Bandenlagen am ehesten gerecht zu werden.

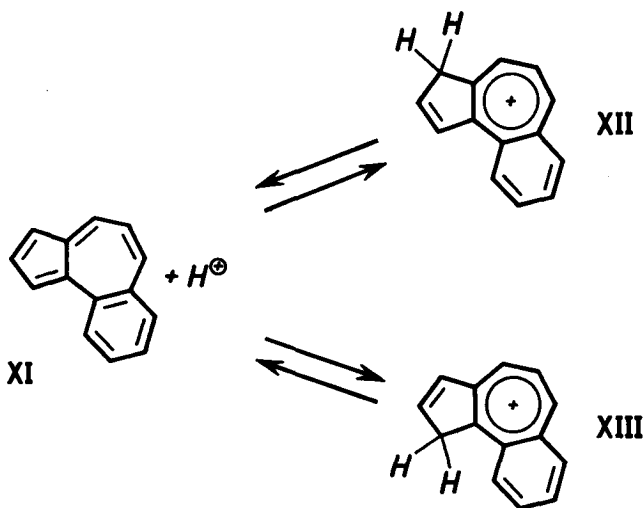
In der Tab. III und in der Fig. 14 sind die Ergebnisse für das 5,6-Benzazulenium-Kation zusammengefasst worden. Die Uebereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Resultaten ist - insbesondere für die drei längstwelligen, von $E(T_{2,,})$ unabhängigen Banden - ausgezeichnet. Von besonderem Interesse ist, dass der intensiven, entlang der langen Achse der Molekel polarisierten Bande mit hohem Ladungstransfer-Charakter (bei 3 eV), in diesem Fall eine rein lokal angeregte Bande ($\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$), die somit eine niedrigere Intensität aufweist, vorgelagert ist. Diese Bande ist im Absorptionsspektrum als Schulter auf der langwelligen Seite der Transferbande bei 3 eV zu erkennen.

Tabelle III 5,6-Benzazulenium-Kation (IX) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_{1,,}) = 4,03$ eV; $E(T_{2,,}) = 4,7$ eV)

	E		gemessen ³¹⁾ cm ⁻¹	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _a	¹ B _b	Λ_E	T ₁ ''	T ₂ ''
	berechnet eV	cm ⁻¹		$\Lambda_{1''}$	$\Lambda_{2''}$	$\Lambda_{3''}$	$\Lambda_{4''}$			
Ψ_1	2,90	23400	22200	0,99	-0,07	0,05	0	-0,07	-0,09	0
Ψ_2	3,21	25900	25500	0,14	0,64	-0,32	0,03	0,25	0,64	-0,01
Ψ_3	3,93	31700	32200	0,02	-0,74	-0,50	0,03	0,15	0,43	-0,02
Ψ_4	(4,45)	(35900)	35900	0	-0,01	-0,01	-0,48	-0,03	0,06	0,88
Ψ_5	4,62	37200		0	-0,19	0,78	0	-0,04	0,60	-0,03
Ψ_6	5,53	44600	44100	0	-0,01	0,05	0,87	0,11	-0,05	0,48

2.2.3. 4,5-Benzazulenium-Kation

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Fällen ist die Deutung des Spektrums, das eine Lösung von 4,5-Benzazulen (XI)⁴³⁾ in starken Säuren aufweist, nicht ohne weiteres möglich, da nicht vorausgesagt werden kann, welches der beiden 4,5-Benz-tropylium-Kationen, XII oder XIII, im Gleichgewicht XII \rightleftharpoons XIII vorherrscht. (Experimentelle Hinweise stehen aus.) Die elektronischen Faktoren lassen zwar XII als bevorzugt erscheinen (Lokalisierungsenergien: $A_1^\ominus = 1,35 \beta$, $A_3^\ominus = 1,39 \beta$)³¹⁾, hingegen ist die Bildung von XIII mit der Aufhebung der sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Wasserstoffatomen in Stellung 3 des Azulenkerns und in der gegenüberliegenden o-Stellung des Benzolkerns verbunden. Der dadurch erzielte zusätzliche Energiegewinn bei der Reaktion XI + H⁺ \rightarrow XIII könnte eventuell genügen,



um die Bildung von XIII gegenüber jener von XII zu bevorzugen. (Der analoge Effekt wurde bei der elektrophilen Substitution von Phenanthren in Stellung 4 beobachtet⁴⁴⁾).

Unter Verwendung der im Abschnitt 2.2.2. angegebenen Hückel-MO's des Benzotropylium-Kations und der Energiewerte $E(T_{1''}) = 4,03 \text{ eV}$ und $E(T_{2''}) = 4,7 \text{ eV}$ wurden unter den bereits beschriebenen Voraussetzungen die elektronisch angeregten Zustände Ψ_j der Kationen XII und XIII berechnet (Tab. IV und V) und in der Fig. 15 sowie in der Tab. VI den experimentellen Grössen gegenübergestellt. Wie

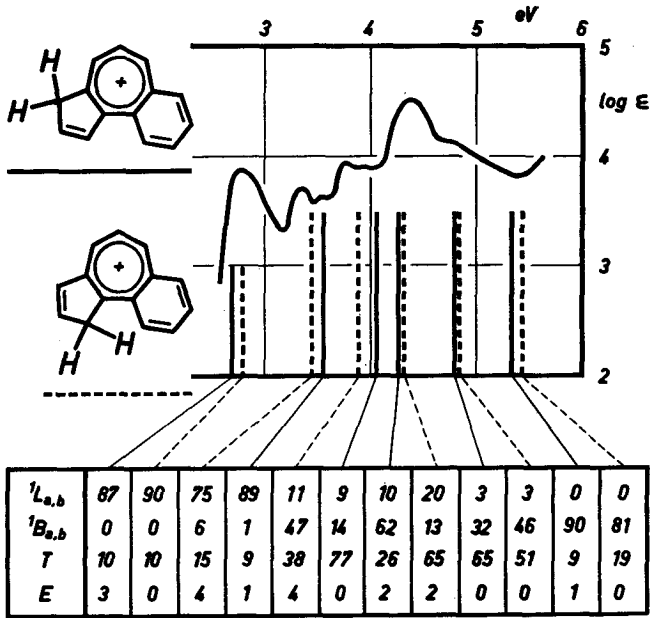


Fig. 15 4,5-Benzazulenium-Kationen XII und / oder XIII (Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure)

Tabelle IV 4,5-Benzazulenium-Kation (XII) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_{1,,}) = 4,03$ eV; $E(T_{2,,}) = 4,7$ eV)

	E berechnet eV	1L_b	1L_a	1B_a	1B_b	Λ_E	$T_{1'}$	$T_{2'}$
		$\Lambda_{1'}$	$\Lambda_{2'}$	$\Lambda_{3'}$	$\Lambda_{4'}$			
Ψ_1	2,68	0,93	0,10	0,02	-0,02	0,19	-0,30	-0,04
Ψ_2	3,56	-0,20	0,92	0,07	-0,04	0,11	-0,19	-0,23
Ψ_3	4,07	0,26	0,16	0,37	-0,01	-0,04	0,86	-0,17
Ψ_4	4,27	-0,14	-0,28	0,78	-0,10	0,15	-0,32	-0,41
Ψ_5	4,81	0	0,16	0,49	0,27	-0,04	-0,08	0,81
Ψ_6	5,33	0,02	-0,03	-0,04	0,95	-0,10	-0,04	-0,30

Tabelle V 4, 5-Benzazulenium-Kation (XIII) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_{1''}) = 4,03$ eV; $E(T_{2''}) = 4,7$ eV)

	E berechnet eV	1L_b A_1''	1L_a A_2''	1B_a A_3''	1B_b A_4''	Λ_E	T_1''	T_2''
Ψ_1	2,78	0,95	-0,06	0,04	0	-0,01	-0,31	0
Ψ_2	3,45	0,10	0,86	0,23	0,08	-0,20	0,16	-0,35
Ψ_3	3,89	-0,22	-0,25	0,68	0,10	-0,20	-0,52	-0,32
Ψ_4	4,31	0,21	-0,40	0,35	0,10	-0,14	0,77	-0,24
Ψ_5	4,82	0,02	0,16	0,55	-0,40	0,02	0,11	0,71
Ψ_6	5,42	0	0,06	0,08	0,90	-0,05	0	0,43

Tabelle VI Vergleich der berechneten Bandenlagen der 4, 5-Benzazulenium-Kationen XII und XIII mit den beobachteten Werten

	XII		E		XIII		
	berechnet eV	cm ⁻¹	gemessen ⁹¹⁾ cm ⁻¹	berechnet cm ⁻¹	eV		
Ψ_1	2,68	21 700	22 400	22 400	2,78	Ψ_1	
Ψ_2	3,56	28 700	26 800 28 300	27 800	3,45	Ψ_2	
Ψ_3	4,07	32 800	30 400 31 600	31 400	3,89	Ψ_3	
Ψ_4	4,27	34 400	35 000	34 800	4,31	Ψ_4	
Ψ_5	4,81	38 800	38 500	38 900	4,82	Ψ_5	
Ψ_6	5,33	43 000		43 700	5,42	Ψ_6	

ersichtlich, erlaubt der Vergleich keinen Entscheid zugunsten des einen oder des anderen der beiden Kationen, da einerseits die für XII und XIII berechneten Werte der Uebergänge $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_J$ zu eng beieinander liegen und andererseits das beobachtete Spektrum zu wenig differenziert ist. Allenfalls wäre aus dem im Vergleich zu den Spektren der anderen Kationen dieser Arbeit auffallenden Bandenreichtum des Spektrums der Fig. 15 möglicherweise zu schliessen, dass die Kationen XII und XIII im Gemisch vorliegen; doch lässt sich das natürlich keineswegs auch nur mit einiger Sicherheit auf Grund des Vergleichs mit der theoretischen Erwartung beweisen.

2.3. Das Spektrum des Heptalenium-Kations

Heptalen (IV) liegt, wie erwähnt, in stark sauren, amphiprotischen Lösungen in Form des Heptalenium-Kations V vor, dessen Spektrum in Fig. 17 und 18 dargestellt ist ⁴⁵⁾.

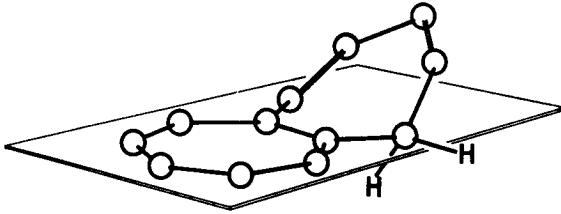


Fig. 16 Schema der Geometrie des Heptalenium-Kations V

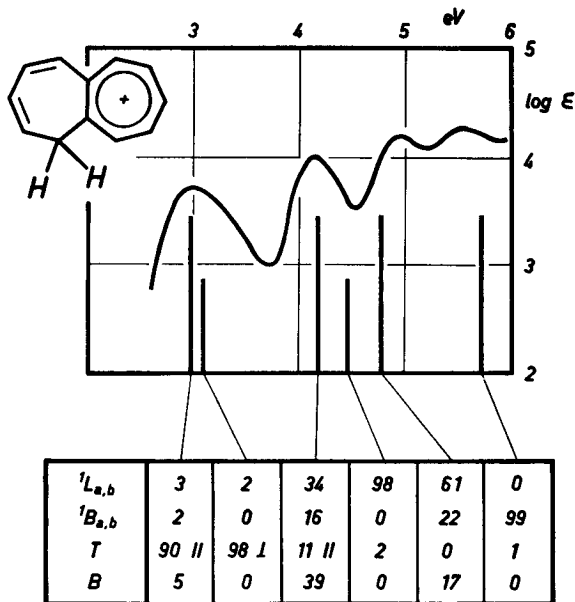


Fig. 17 Heptalenium-Kation V

Berechnete Werte unter Annahme der in Fig. 16 dargestellten nichtebenen Geometrie

Die Berechnung wurde für dieses Teilchen in völliger Analogie zu jener des Azulenium-Kations II des Abschnittes 2.1. ausgeführt, wobei die nachstehende Aenderungen vorgenommen wurden:

1) Die Hückel-MO's Θ_1 und Θ_{-1} der Doppelbindung in II wurden durch die beiden MO's Ξ_1 und Ξ_{-1} des cis-Butadiens ersetzt:

$$\Xi_1 = 0,601 (\phi_1 - \phi_4) + 0,372 (\phi_2 - \phi_3),$$

$$\Xi_{-1} = 0,601 (\phi_1 + \phi_4) - 0,372 (\phi_2 + \phi_3).$$

Der lokal angeregte Zustand $\Lambda_B = \Xi_1^{-1} \Xi_{-1}$ nimmt dann die Stelle von Λ_E ein, wobei die zugehörige Energie $E(\Lambda_B)$ aus den bekannten Spektren der isocyclischen cis-Diene abgeleitet werden kann⁴⁶⁾.

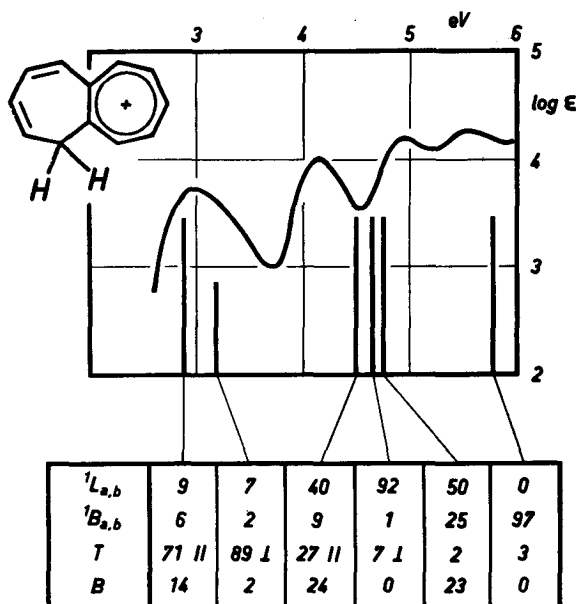


Fig. 18 Heptalenium-Kation V

Berechnete Werte unter Annahme einer ebenen Anordnung sämtlicher Kohlenstoffzentren

«cis-Butadien»⁴⁶⁾

Zustand	Zuordnung nach PLATT ²⁸⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(A_B)$ in eV	ϵ	$f^{29)}$
A_B	1B	240	41600	5,14	5000	(0,15)

2) Die Energie der beiden entarteten Transferzustände $T_{1,1,1} = \Xi_1^{-1} \Psi_{-1}$ und $T_{2,1,1} = \Xi_1^{-1} \Psi_{-2}$ kann, bezogen auf den geeichten Wert $E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV, aus dem Spektrum des Azulenium-Kations II direkt angegeben werden. Die Differenz ΔI zwischen den Ionisierungsenergien des Propens und des 1,3-Pentadiens beträgt 1,1 eV³⁴⁾, so dass für die Energie der reinen Transferzustände $T_{1,1,1}$ und $T_{2,1,1}$ der Wert $E(T_{1,1,1}) = E(T_{2,1,1}) = 3,13$ eV erhalten wird.

3) Ein wesentlicher Unterschied zu den vorangehenden Berechnungen der Kationen II, VII, IX, XII und XIII besteht nun darin, dass das Heptalenium-Kation V nicht mehr eben ist. Wie Modelle dieses Kations zeigen, ist der Butadien-Teil aus der Ebene des Tropyliumkernes herausgedreht (vgl. Fig. 16). Anhand eines Dreiding-Modells⁴⁷⁾ kann der Torsionswinkel zwischen den 2p-AO's des endständigen C-Atoms des Butadien-teils und jenen des Tropyliumkerns auf ca. 60° geschätzt werden, was eine Reduktion des Kopplungsparameters auf ungefähr $\beta/2 = -0,84$ eV bedingt. Die unter diesen Voraussetzungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. VII und in Fig. 17 mit den experimentellen Werten verglichen worden. In Anbetracht dessen, dass hier keine zusätzlichen ad hoc-Annahmen gemacht werden mussten, ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mehr als befriedigend.

Die Asymmetrie der langwelligen Bande bei 3 eV - die in den Originalaufnahmen der Spektren, d.h. in der Darstellung ϵ gegen $\tilde{\nu}$, noch deutlicher hervortritt - ist wie beim Azulenium-Kation II durch zwei nahe beieinander liegende Transferzustände Ψ_1 und Ψ_2 bedingt, von denen der erste in Anbetracht der Polarisationsrichtung des entsprechenden Ueberganges $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$ dominiert. Die Unterschiede, die zwischen den Spektren des Azulenium- und des Heptalenium-Kations im kürzerwelligen Teil auftreten, werden ebenfalls durch die theoretische Behandlung weitgehend gedeutet.

Tabelle VII Heptalenium-Kation V ($\beta = -0,84$ eV, entsprechend einem Winkel von 60° zwischen Tropyliumkern und cis-Butadien-Teil;
 $E(T_1) = E(T_2) = 3,13$ eV)

	E		gemessen cm ⁻¹	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _b	¹ B _a	A _B	T ₁ ^{''}	T ₂ ^{''}
	berechnet eV	cm ⁻¹		Λ ₁	Λ ₂	Λ ₃	Λ ₄			
Ψ₁	2,97	24000	24000	0,03	-0,18	-0,06	0,14	0,23	0,13	0,94
Ψ₂	3,06	24700		0,13	0,02	-0,07	-0,01	0	0,98	-0,13
Ψ₃	4,17	33600	33300	0,11	0,57	0,23	-0,33	-0,63	0,06	0,32
Ψ₄	4,55	36700		0,98	0,18	0,02	0	0	-0,13	0,02
Ψ₅	4,76	38400	39700	-0,14	0,77	-0,26	0,39	0,42	-0,01	-0,02
Ψ₆	5,73	46300	44600	-0,01	-0,01	0,83	0,56	0	0,06	-0,04

Es ist von Interesse, an dieser Stelle zu zeigen, welchen Einfluss eine Aenderung der Geometrie des Kations V auf das Spektrum hätte. In Fig. 18 ist das Resultat für ein Modell des Kations V angegeben, in dem sämtliche Zentren des π -Elektronensystems in einer Ebene liegen. Es zeigt sich, dass dies zu einer recht schlechten Uebereinstimmung zwischen Voraussage und Experiment im kurzwelligen Teil des Spektrums führt, während die Lage der langwelligen Ladungstransferbanden

$\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$ und $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_2$ bei 3 eV praktisch unverändert bleibt. Dieses Resultat, d. h. die grössere Empfindlichkeit der Energie lokal angeregter Zustände auf Aenderungen in der Kopplung zweier π -Systeme und die geringere Empfindlichkeit der Energie der Transferzustände, entspricht sowohl den theoretischen Erwartungen als auch der praktischen Erfahrung.

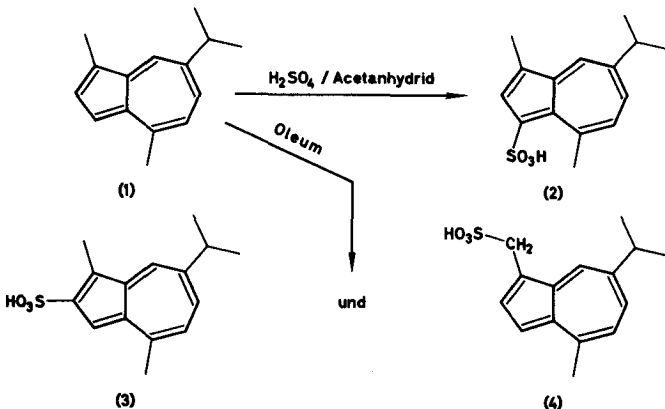
3. DIE STRUKTUR DER GUAJ-AZULEN-SULFOSÄUREN ⁴⁸⁾

3.1. Die Sulfonierung des Guaj-azulens

Im Anschluss an die ersten Berichte über die elektrophile Substitution der Azulene ^{6), 49)} ist die Sulfonierung des Guaj-azulens (1) erstmals von Plattner, Fürst & Zimmermann ⁵⁰⁾ und davon unabhängig von Treibs & Schroth ⁵¹⁾ beschrieben worden.

Lässt man (1) mit Schwefelsäure in Acetanhydrid reagieren, so erhält man eine Sulfosäure, die von den erstgenannten Autoren mit I bezeichnet wurde. Sie ist mit der Verbindung identisch, die Treibs & Schroth durch Sulfonierung von (1), gelöst in 1,2-Dichloräthan, mit Hilfe des Schwefeltrioxid-Dioxan-Komplexes darstellen und für die sie die Formel (2) vorschlugen. Den Beweis dafür, dass der Sulfosäure I tatsächlich die Struktur (2) zukommt, erbrachten Miyazaki, Watanabe, Hashi & Ukita ⁵²⁾, die (2) mit dem bekannten 3-Chlor-guaj-azulen verknüpften.

Abgesehen von der Sulfosäure I konnten Plattner, Fürst & Zimmermann ⁵⁰⁾ durch Sulfonierung von (1) mit Oleum eine von I (= (2)) verschiedene Sulfosäure II erhalten, deren Struktur mittels der damals zur Verfügung stehenden Methoden nicht aufgeklärt werden konnte.



Die weiter unten für die Säure (2) angegebenen Resultate bestätigen die Schlussfolgerungen, die von Treibs & Schroth ⁵¹⁾ und von Miyazaki, Watanabe, Hashi & Ukita ⁵²⁾ bezüglich ihrer Struktur gezogen worden waren.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das bei der Sulfonierung von (1) mit Oleum nach den Angaben von Plattner, Fürst & Zimmermann⁵⁰⁾ erhalten wird, konnten wir zwei Sulfosäuren (3) und (4) isolieren, von denen die erste, d.h. (3), mit der Säure II identisch ist.

Die mit einem Mol Wasser kristallisierenden Kaliumsalze der Säuren (2), (3) und (4) sowie die freien Säuren (3) und (4) sind durchaus stabil. Hingegen erweist sich die freie Säure (2) als labil und spaltet, wie bereits früher beobachtet werden konnte^{50), 51)}, sehr leicht die Sulfogruppe ab. Versuche, z.B. ausgehend von wässrigen Lösungen des Kaliumsalzes von (2) unter Verwendung von Ionenaustauschern zu Lösungen der freien Säure zu gelangen, schlugen fehl, indem auf diese Weise anstelle von freiem (2) ausschliesslich (1) erhalten wurde.

Es gelang nicht, durch Sulfonierung von (2) mit Oleum oder von (3) und (4) mittels Schwefelsäure in Acetanhydrid zu einem disulfonylierten Guaj-azulen zu gelangen. Neben Spuren von schwerlöslichen, nicht weiter untersuchten Produkten konnte jeweils nur unverändertes Ausgangsmaterial (d.h. (2) bzw. (3) oder (4)) isoliert werden.

Die Infrarotspektren von Verbindungen mit Sulfogruppen und deren Salze zeigen typische, intensive Banden bei 1150-1260, 1010-1080 und 600-700 cm^{-1} ⁵³⁾. Diese Banden konnten an den Kaliumsalzen von (2), (3) und (4) (in Kaliumbromid) beobachtet werden: In (2) bei 647, 1055 und 1190 (breit) cm^{-1} , in (3) bei 647, 1075 und 1200 cm^{-1} , in (4) bei 647, 1045 und 1190 (breit) cm^{-1} . An den entsprechenden Stellen zeigt (1) keine Banden vergleichbarer Intensität. Die an den Verbindungen (2) bis (4) im Bereich der Deformationsschwingungen der Methyl- und Isopropylgruppe beobachtbaren Banden stehen zwar mit den vorgeschlagenen Formeln in Übereinstimmung, doch sind sie zu wenig differenziert, um als Hinweise auf die Stellung der Sulfogruppe in der jeweiligen Guaj-azulen-sulfosäure ausgewertet werden zu können.

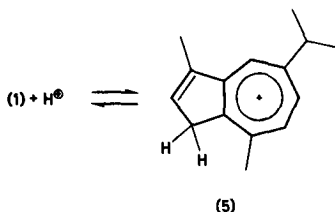
Den eindeutigen Beweis für die Formeln (2) bis (4), bzw. für diejenigen der konjugaten Säuren (6) bis (8), liefern die Protonenresonanzspektren.

Die Sulfonierung des Guaj-azulens (1) mit Schwefelsäure/Acetanhydrid verläuft in Übereinstimmung mit anderen bisher untersuchten elektrophilen Substitutionsreaktionen der Azulene⁶⁾ derart, dass ausschliesslich jene Stelle am Azulenkern angegriffen wird (in (1) die Stellung 3), für welche die Atomlokalisierungsenergie A^{\ominus} ein Minimum ist⁵⁴⁾.

Sind die Stellungen 1 und 3 besetzt, so ist auch eine elektrophile Substitution in Stellung 5 und 2 möglich⁵⁵⁾.

In Oleum liegt, entsprechend der extrem hohen Acidität des Mediums, das Guaj-azulen (1) ausschliesslich in Form des Guaj-azulenium-Kations (5) vor. Ausserdem ist die Nucleophilizität des Lösungsmittelsystems so niedrig geworden, dass die

Protonen in Stellung 3 des Kations (5) nicht mehr in merklichem Masse ausgetauscht werden.

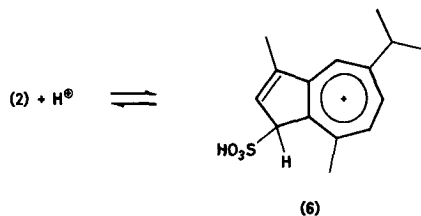


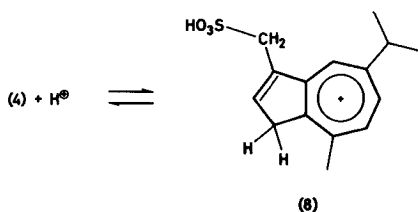
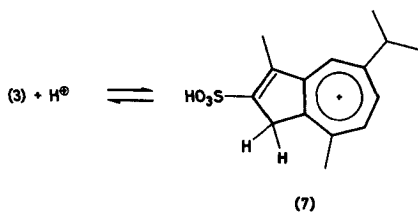
Der Angriff durch das neutrale Schwefeltrioxid erfolgt demzufolge an der Stellung 2, welche in (5) die Stelle niedrigster Atomlokalisierungsenergie A[⊙] (d. h. für ein einzelnes Elektron) darstellt, sowie an der 1-ständigen Methylgruppe des Kations (5). Die Sulfonierung einer Alkylgruppe an einem aromatischen Kern in Konkurrenz mit der Sulfonierung des Kerns selbst ist unseres Wissens an keinem anderen System beobachtet worden.

3.2. Elektronenspektren

Die Absorptionsspektren der Kaliumsalze von (2), (3) und (4) gelöst in Wasser, in 60-proz. Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure sind in den Fig. 19 und 20, die entsprechenden charakteristischen Daten in der Tab. VIII zusammengefasst worden.

In 60-proz. Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure liegen die Säuren (2), (3) und (4) in Form ihrer konjugaten Säuren (6), (7) und (8), d. h. der entsprechenden Azulenium-Kationen vor. Die Struktur dieser Kationen kann aus den Protonenresonanzspektren abgeleitet werden (siehe 3.3.).





Die spektroskopischen Daten, die anhand der wässrigen Lösungen von (2) und (3) bestimmt wurden, decken sich mit jenen, die von Plattner, Fürst & Zimmermann⁵⁰⁾ für die Sulfosäuren I und II angegeben worden sind. Vergleicht man Fig. 19 mit dem Spektrum des Guaj-azulens (1) (gelöst in Feinsprit), so zeigt sich, dass der wichtigste Unterschied - abgesehen von Verschiebungen der einzelnen Banden um Beträge der Größenordnung 10 μ - in einer Glättung der Feinstruktur in den Absorptionskurven der Guaj-azulen-sulfosäuren besteht. Dieser Effekt ist vor allem der hohen Polarität des Lösungsmittels Wasser zuzuschreiben. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren der Fig. 19 erlauben keine eindeutigen Schlüsse auf die Stellung der substituierenden Sulfogruppe. Aufnahmen, die an Lösungen der Kaliumsalze von (2), (3) und (4) in Eisessig gemacht wurden und in denen demzufolge die freien, undissoziierten Säuren vorliegen dürften, weichen nur unwesentlich von denen der Fig. 19 ab.

In 60-proz. Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure liegen, wie aus den Protonenresonanzspektren hervorgeht, die Kationen (6), (7) und (8) vor. Verglichen mit dem Spektrum des Guaj-azulenium-Kations (5) im gleichen Lösungsmittelsystem ergeben sich auch hier wieder nur geringfügige Unterschiede. Die Elektronenspektren von (2), (3) und (4) und diejenigen der Kationen (6), (7) und (8) stimmen mit den diesen Systemen zugeordneten Formeln überein, ohne sie aber beweisen zu können.

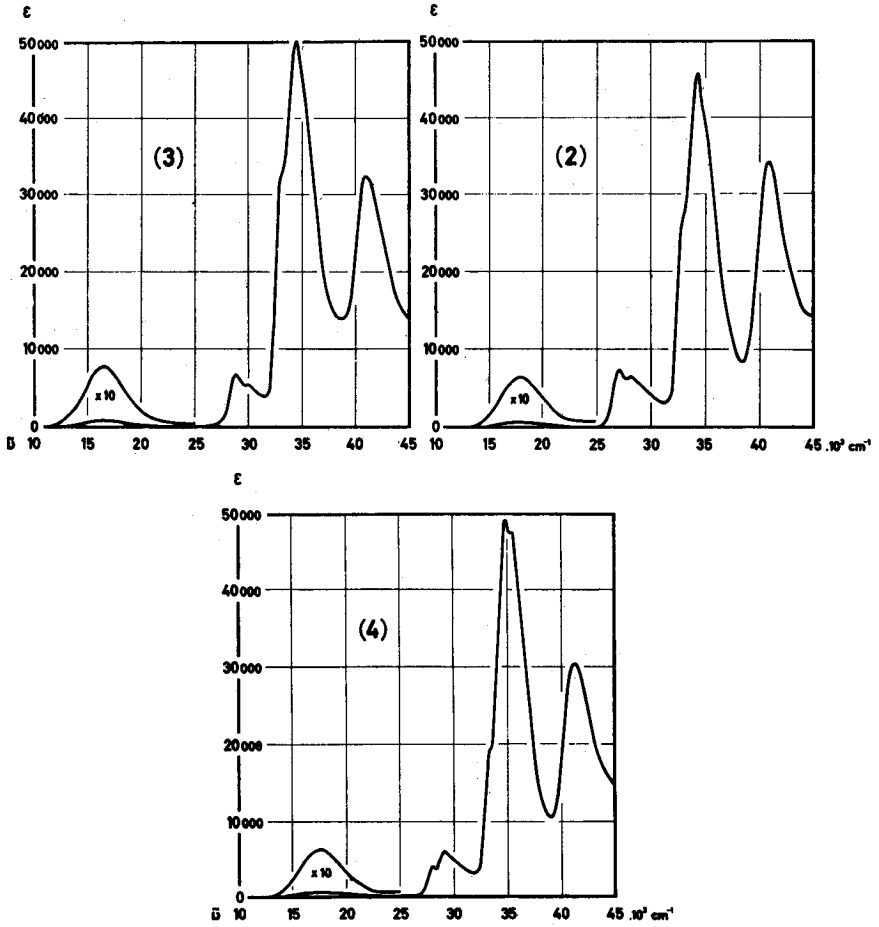


Fig. 19 Absorptionsspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4).
Lösungsmittel: Wasser

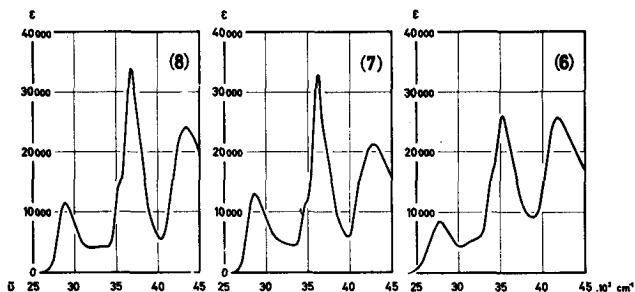


Fig. 20 Absorptionsspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4). Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure. In diesem Lösungsmittel liegen diese Verbindungen in Form der Kationen (6), (7) und (8) vor.

Tabelle VIII Charakteristische Daten der Elektronenspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4) Kaliumsalze, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln; Wellenlänge in μm , Wellenzahlen in cm^{-1}

Salz von (2),	in Wasser	λ_{max}	565	370	355	305	292	245
		$\tilde{\nu}_{max}$	17 700	27 000	28 200	32 900	34 200	40 800
		ϵ_{max}	640	7 300	6 400	27 000	46 000	34 000
	in 60-proz. Schwefelsäure	λ_{max}	361	284	240			
		$\tilde{\nu}_{max}$	27 700	35 200	41 700			
		ϵ_{max}	8 400	26 000	26 000			
	in Trifluor-essigsäure	λ_{max}	362	285				
		$\tilde{\nu}_{max}$	27 600	35 100				
		ϵ_{max}	7 500	25 000				
Salz von (3),	in Wasser	λ_{max}	600	348	335	303	291	245
		$\tilde{\nu}_{max}$	16 700	28 700	29 900	33 100	34 400	40 800
		ϵ_{max}	780	6 700	5 400	33 000	50 000	33 000
	in 60-proz. Schwefelsäure	λ_{max}	350	277	235			
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 600	36 100	42 600			
		ϵ_{max}	13 000	33 000	21 000			
	in Trifluor-essigsäure	λ_{max}	354	278				
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 200	36 000				
		ϵ_{max}	14 000	34 000				
Salz von (4),	in Wasser	λ_{max}	575	359	344	301	288	243
		$\tilde{\nu}_{max}$	17 400	27 900	29 100	33 300	34 700	41 200
		ϵ_{max}	620	3 900	6 000	20 000	49 000	30 000
	in 60-proz. Schwefelsäure	λ_{max}	348	274	232			
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 700	36 600	43 100			
		ϵ_{max}	11 000	34 000	24 000			
	in Trifluor-essigsäure	λ_{max}	350	274				
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 600	36 600				
		ϵ_{max}	12 000	29 000				

3.3. Protonenresonanzspektren

Die Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4), die anhand von Lösungen in Eisessig bestimmt wurden, sind in den Fig. 21a, 22a und 23a dargestellt. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen δ ⁵⁶⁾ und die Kopplungskonstanten J finden sich in der Tab. IX.

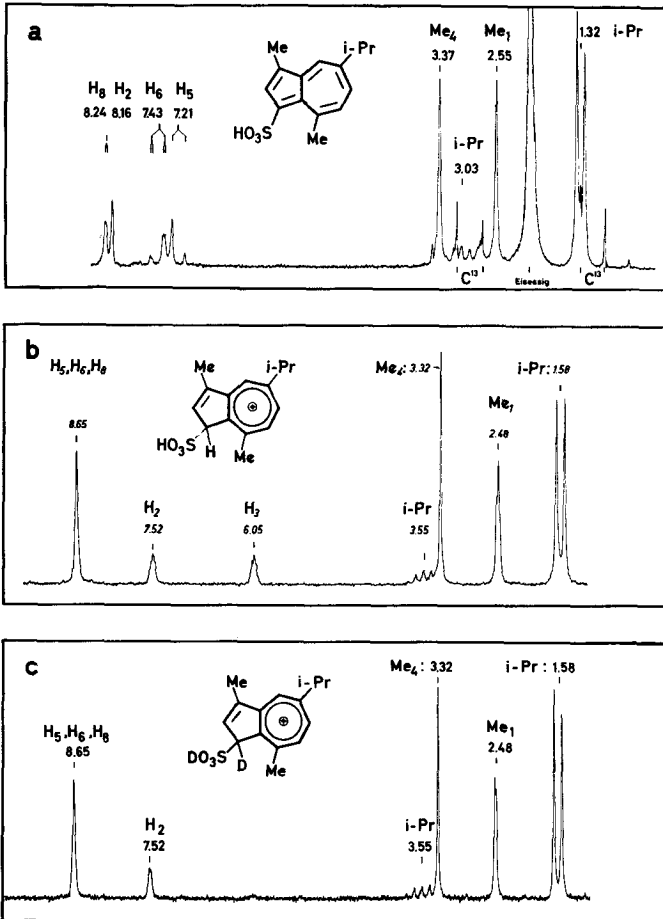


Fig. 21 Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäure (2). Lösungsmittel: a) Eisessig, b) Trifluoressigsäure, c) Deutero-trifluoressigsäure

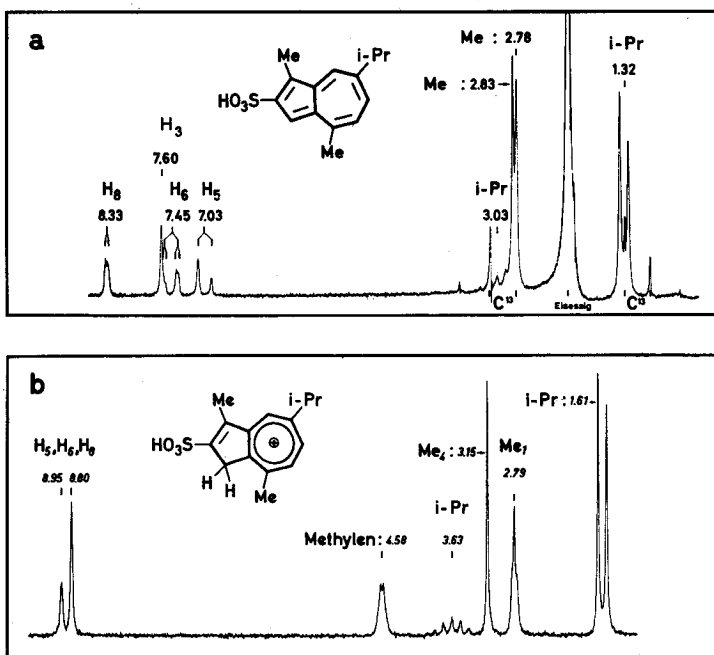


Fig. 22 Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäure (3). Lösungsmittel: a) Eisessig, b) Trifluoressigsäure.

Tabelle IX δ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten der Guaj-azulen-sulfosäuren. Lösungsmittel: Eisessig. Standard: Tetramethylsilan (intern)

Verbindung	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₈	i-Pr ₇	H ₈
(1)	2,63	7,58	7,20	2,78	6,94	7,38	1,34 3,05	8,20
(2)	2,55	8,16	—	3,37	7,21	7,43	1,32 3,03	8,24
(3)	2,78 ^{b)}	—	7,60	2,83 ^{b)}	7,03	7,45	1,32 3,03	8,33
(4)	4,77 ^{a)}	7,87	7,25	2,83	7,11	7,49	1,37 3,12	8,48

^{a)} Methylengruppe ^{b)} Zuordnung unsicher
 $J_{5,6}$: in (1) 10,5 Hz, in (2), (3) und (4) 11,0 Hz
 $J_{6,8}$: in allen Fällen 2,0 Hz
 $J_{2,3}$: in (1) und (4) 4,0 Hz

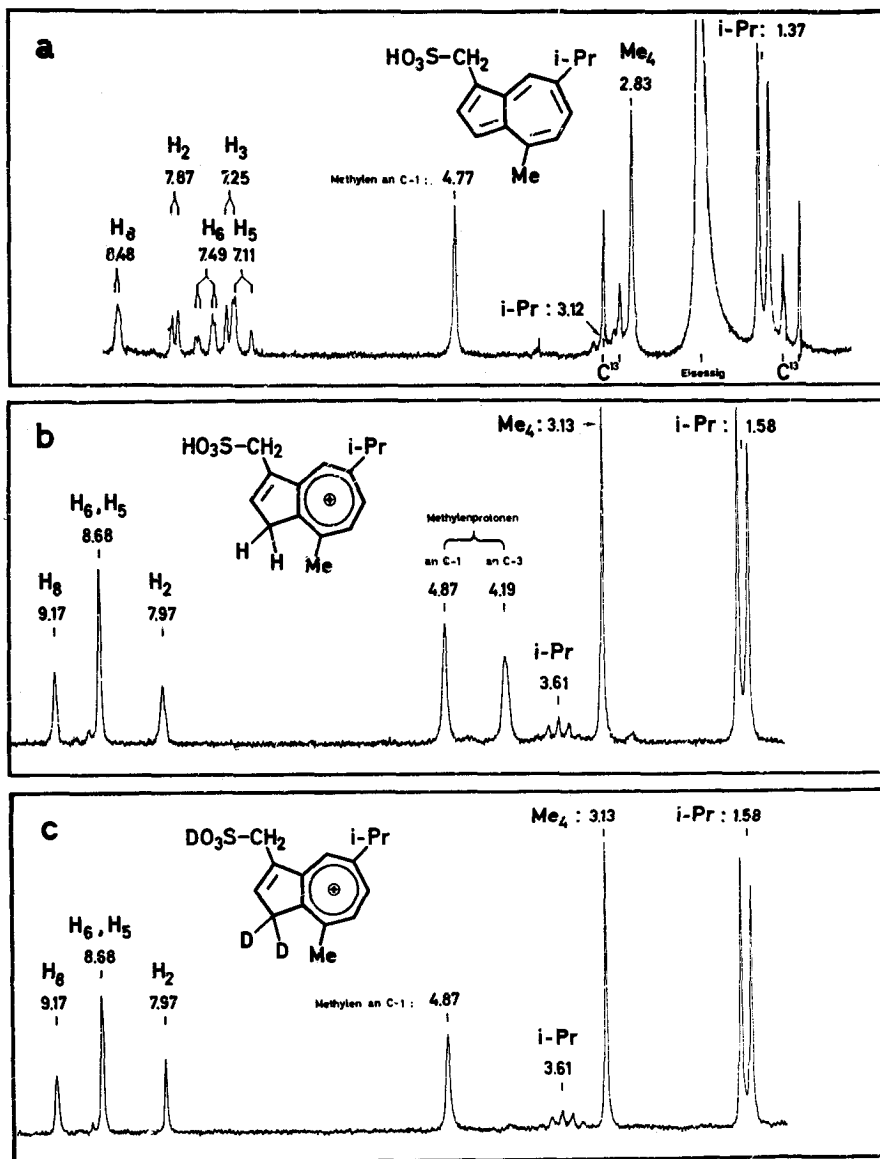


Fig. 23 Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäure (4).
 Lösungsmittel: a) Eisessig, b) Trifluoressigsäure, c) Deutero-trifluor-
 essigsäure.

Die ABX-Spektren der Siebenring-Protonen H_5 , H_6 und H_8 ⁵⁷⁾ der Säuren (2), (3) und (4) mit der Zuordnung $H_6 \rightarrow A$, $H_5 \rightarrow B$ und $H_8 \rightarrow X$, sowie das AB-Spektrum der Protonen H_2 und H_3 der Säure (4) unterscheiden sich nicht wesentlich von demjenigen des unsubstituierten Guaj-azulens (1). Die Kopplungskonstanten betragen: $J_{5,6} = 11,0$ Hz, $J_{6,8} = 2,0$ Hz und $J_{2,3} = 4,0$ Hz ⁵⁸⁾.

Relativ zu den Resonanzfrequenzen, wie sie im Spektrum des Guaj-azulens (1) beobachtet werden, findet man in den Sulfosäuren die folgenden Verschiebungen in ppm, wobei positive Vorzeichen solche nach tieferem, negative solche nach höherem Feld bedeuten:

Verbindung	Fünfring			Siebenring			
	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	H ₈
(2)	- 0,08	0,58	—	0,59	0,27	0,05	0,04
(3)	0,15	—	0,40	0,05	0,09	0,07	0,13
(4)	—	0,29	0,05	0,05	0,17	0,11	0,28

Die hier angegebenen Verschiebungen zeigen, dass in keiner der drei untersuchten Sulfosäuren durch die Sulfogruppe eine wesentliche Polarisierung des π -Elektronensystems des Azulenkerns hervorgerufen wird, da sich eine solche durch deutlichere Verschiebungen der Signale jener Protonen manifestieren würde, die räumlich weitab von der Sulfogruppe liegen. Hingegen erfahren alle jene Protonen, die in unmittelbarer Nachbarschaft zur Sulfogruppe zu liegen kommen, eine deutliche paramagnetische Verschiebung (Me₄ und H₂ in (2), H₃ in (3), H₈ und H₂ in (4)). Dass die Protonen der Gruppe Me₁ der Sulfosäure (3) eine etwas geringere Verschiebung zeigen (+ 0,15 ppm) ist auf ihre grössere räumliche Entfernung von der 2-ständigen Sulfogruppe zurückzuführen. Diese Resultate weisen bereits auf die durch die Formeln (2), (3) und (4) getroffene Zuordnung der Stellung der Sulfogruppe in den entsprechenden Verbindungen hin. Insbesondere schliessen die Spektren der Fig. 21a, 22a und 23a die Möglichkeit aus, dass sich die Sulfogruppe in den entsprechenden Verbindungen am Siebenring oder dessen Seitenkette befindet. Einen eindeutigen Beweis liefern aber die Protonenresonanzspektren der betreffenden konjugaten Säuren, d. h. der sulfonierten Azulonium-Kationen (6), (7) und (8).

In den Fig. 21b, 22b und 23b sind die Spektren der protonierten Sulfosäuren (6), (7) und (8), d. h. der (2), (3) und (4) entsprechenden Azulonium-Kationen, dargestellt, die an Lösungen in Trifluoressigsäure aufgenommen wurden. Ueber die chemischen

Tabelle X δ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten der protonierten Guaj-azulen-sulfosäuren. Lösungsmittel: Trifluoressigsäure. Standard: Tetramethylsilan (intern)

Verbindung	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	i-Pr ₇	H ₈
(5)	2,51	7,56	4,03 ^{a)}	3,10	8,61	8,61	1,57 3,57	8,74
(6)	2,48	7,52	6,05	3,32	8,65	8,65	1,58 3,55	8,65
(7)	2,79	—	4,58 ^{a)}	3,15	8,80	8,80	1,63 3,63	8,95
(8)	4,87 ^{a)}	7,97	4,19 ^{a)}	3,13	8,68	8,68	1,58 3,61	9,17

^{a)} Methylengruppe

$J_{1,2}$: in (6) 1,2 Hz, in (5) 1,3 Hz

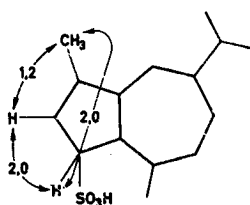
$J_{1,3}$: in (5) 1,9 Hz, in (6) und (7) 2,0 Hz

$J_{2,3}$: in (5) 1,9 Hz, in (6) 2,0 Hz

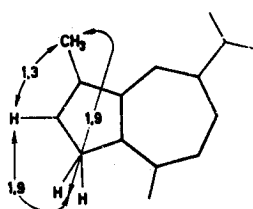
Verschiebungen δ und die Kopplungskonstanten orientiert die Tab. X. In diesem Lösungsmittel liegen die Gleichgewichte (2) + H⁺ \rightleftharpoons (6), (3) + H⁺ \rightleftharpoons (7) und (4) + H⁺ \rightleftharpoons (8) völlig auf der Seite der konjugaten Säuren. Ausserdem ist der Austausch der Protonen mit der Umgebung genügend langsam, um die beobachteten chemischen Verschiebungen von der genauen Lage des Gleichgewichtes unabhängig zu machen ⁵⁹⁾.

Die Protonierung der Sulfosäuren (2), (3) und (4) erfolgt, wie beim Guaj-azulen (1), in Stellung 3, unabhängig von der Stellung der Sulfogruppe.

Die Zuordnung der Signale bei 7,52 und 6,05 ppm im Spektrum von (6) (Fig. 21b) zu den Protonen H₂ und H₃ stützt sich auf die Multiplettaufspaltung und auf die Aenderung im Spektrum, die durch Austausch des Protons in Stellung 3 gegen Deuterium eintritt. (Siehe Spektrum der Fig. 21c, welches in Deutero-trifluoressigsäure aufgenommen wurde.) Aus den Spektren 21b und 21c lassen sich die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen des Fünfringes ermitteln. Sie sind praktisch mit jenen des Guaj-azulenium-Kations identisch. Während die chemischen Verschiebungen der Protonen H₅, H₆ und H₈ in (6) relativ zu denjenigen im nicht sulfonierten Kation (5) keine Aenderung erfahren, liegt auch hier wieder - wie beim Vergleich zwischen (1) und (2) - das Signal der Methylgruppe Me₄ in (6) bei tieferem Feld als in (5). Allerdings ist die zusätzliche Verschiebung im letzten Falle beträchtlich kleiner (0,22 ppm relativ zu 0,59 ppm beim Vergleich (1), (2)), was eventuell auf die unterschiedliche relative Lage der Sulfogruppe zurückgeführt werden kann.



(6)



(5)

Im Spektrum des Kations (7) fehlt das Signal des Protons in Stellung 2, wodurch die stärkste Stütze der vorgeschlagenen Formel (3) für die entsprechende Sulfosäure geliefert wird. Typisch ist die grosse Kopplungskonstante von 2,0 Hz zwischen den Protonen H_3 und der Methylgruppe Me_1 .

Die Zuordnung im Spektrum des Kations (8) der beiden Signale bei 4,87 und 4,19 ppm zu den Protonen der Methylengruppe in Stellung 1 am Azulen Kern und zu den Protonen H_3 stützt sich auf die Tatsache, dass das Signal bei 4,19 ppm verschwindet, wenn man die Aufnahme in Deutero-trifluoressigsäure vornimmt. Die Kopplung zwischen den genannten Protonen führt in diesem Fall nur zu einer Linienverbreiterung, nicht aber zu einer erkennbaren Aufspaltung der betreffenden Signale.

Das Vorliegen von nur einem Methylsignal und das Auftreten eines zusätzlichen Signals bei 4,87 ppm einer Methylengruppe, deren Protonen nicht austauschbar sind, beweist die Sulfonierung einer der beiden Methylgruppen von (1) in der Sulfosäure (4). Dass es sich dabei um die Methylgruppe in Stellung 1 handelt, kann abgesehen von den beobachteten chemischen Verschiebungen in den Spektren von (4) und (8) daraus geschlossen werden, dass das verbleibende Methylsignal im Spektrum von (8) nicht jene für die in Stellung 1 charakteristische Aufspaltung zeigt (Kopplung von ca. 2 Hz mit den Protonen H_3 , von 1,3 Hz mit dem Proton H_2). Obschon nicht genau bestimmbar, ist die entsprechende Kopplung am Methylensignal ungefähr in der zu erwartenden Grössenordnung zu erkennen. Schliesslich zeigen die Protonen der Umgebung der Stellung 1 die durch die Nähe der Sulfogruppe bedingten zusätzlichen chemischen Verschiebungen.

Von Interesse ist, dass die Säure (2) in Stellung 3 protoniert wird, d.h. am Ort der Substitution durch die Sulfogruppe. Einer der Gründe dafür dürfte die Aufhebung in (3) der in (2) vorhandenen sterischen Wechselwirkung zwischen der 3-ständigen Sulfogruppe mit der 4-ständigen Methylgruppe sein. Diese Art der Protonierung, die

bereits früher für am Azulenkern in peri-Stellung stehende Gruppen postuliert worden war ⁵⁴⁾, ist vor kurzem auch bei der Protonierung des 1-Nitro-4,6,8-trimethylazulens beobachtet worden ⁶⁰⁾, während Nitroazulen am Sauerstoff der Nitrogruppe protoniert ⁶¹⁾.

4. FLUORESZENZSPEKTREN UND pK' -WERTE DES AZULENIUM-KATIONS UND VERWANDTER VERBINDUNGEN

4.1. Die Fluoreszenz

Unter Fluoreszenz versteht man den elektronischen Uebergang vom Anregungszustand A^* in den Grundzustand A durch Ausstrahlung von Licht der zugehörigen Frequenz $\nu = (E(A^*) - E(A))/h$



Die Uebergangswahrscheinlichkeit für die Absorption $A \longrightarrow A^*$ und für die stimulierte Emission $A^* \longrightarrow A$ ist gleich gross. Die Anregungszustände besitzen dann eine grosse Lebensdauer, wenn für den lichtinduzierten Uebergang zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand ein Uebergangsverbot besteht. Die Halbwertszeit des Abklingvorganges der Fluoreszenz ist daher umgekehrt proportional zur Oszillatorstärke $f^{(29)}$ der zugehörigen Absorptionsbande. Für erlaubte Uebergänge organischer Molekeln beträgt die Lebensdauer des angeregten Zustandes ca. 10^{-8} sec.

Die Absorptionsvorgänge erfolgen in der Regel vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes zu den verschiedenen Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes, während die Emissionsübergänge umgekehrt vom untersten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes ausgehen und bei den verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes enden. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist gross genug, um die Einstellung des thermischen Schwingungsgleichgewichtes im Anregungszustand durch Abführen der überschüssigen Schwingungsenergie durch Zusammenstösse mit andern Molekeln zu gestatten. Absorptions- und Fluoreszenzspektren haben daher nur den $0 \longrightarrow 0$ -Uebergang gemeinsam, das Fluoreszenzspektrum ist angenähert spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und liegt bei höheren Wellenlängen (Stokes'sche Regel), (vgl. Fig. 24).

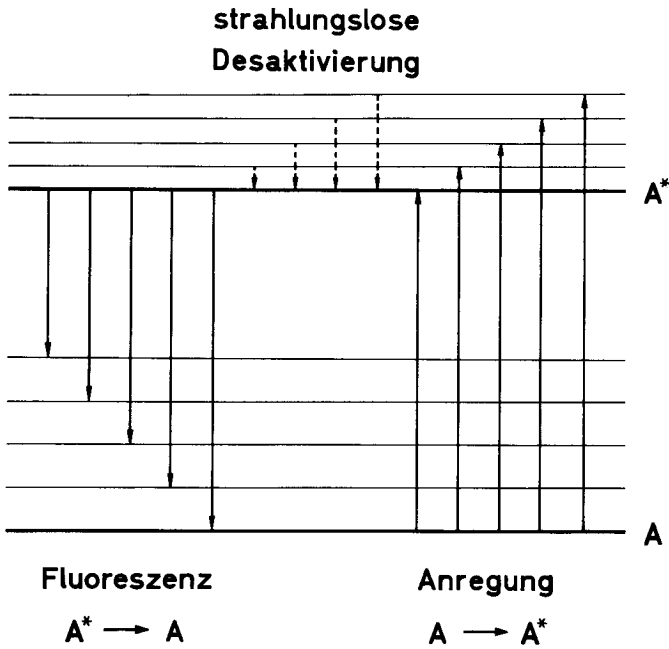


Fig. 24 Termschema für Absorption und Emission

Beim Azulen erfolgt die Fluoreszenz ausnahmsweise nicht vom ersten, sondern vom zweiten angeregten Zustand. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Staffelung der Energieniveaus, indem die Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand zu gross ist, als dass sie strahlungsfrei überwunden werden kann. Der Sprung vom zweiten Anregungszustand in den Grundzustand ist somit für die Fluoreszenz verantwortlich, während die Desaktivierung vom ersten Anregungs- in den Grundzustand strahlungsfrei geschehen kann⁶²⁾.

4.2. Die Fluoreszenzspektren von Azulenium-Kationen

Stark saure Lösungen von Azulen, Guaj-azulen und den drei Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4), in denen diese Verbindungen als Kationen vorliegen, weisen eine starke blaue Fluoreszenz auf⁶³⁾, während bei den konjugaten Basen unter diesen Bedingungen keine Fluoreszenz beobachtet werden konnte. Die Fluoreszenzspektren dieser fünf Verbindungen wurden anhand von ca. 10^{-4} molaren, mit Stickstoff gespülten Lösungen in Trifluoressigsäure bestimmt. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, weil vor allem die Säuren (2) und (3) in konzentrierter Schwefelsäure unter dem Einfluss einer intensiven Lichtquelle, wie sie für Fluoreszenzmessungen verwendet wird, relativ schnell photochemische Reaktionen eingehen. Als Lichtquelle diente eine Hochdruck-Quecksilberlampe (Linie bei 365 m μ), als Standard ein Uranglas, das bei 530 m μ einen Ausschlag von 80,9 relativen Einheiten aufweist. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes wurde auf einem Zeiss Quarzspektralphotometer PMQ II bestimmt. Bei der Darstellung der Spektren wurde das Maximum des Fluoreszenzspektrums dem Maximum der entsprechenden Absorptionsbande angepasst (Fig. 25 und 26). Die Fluoreszenzspektren sind nahezu spiegelbild-

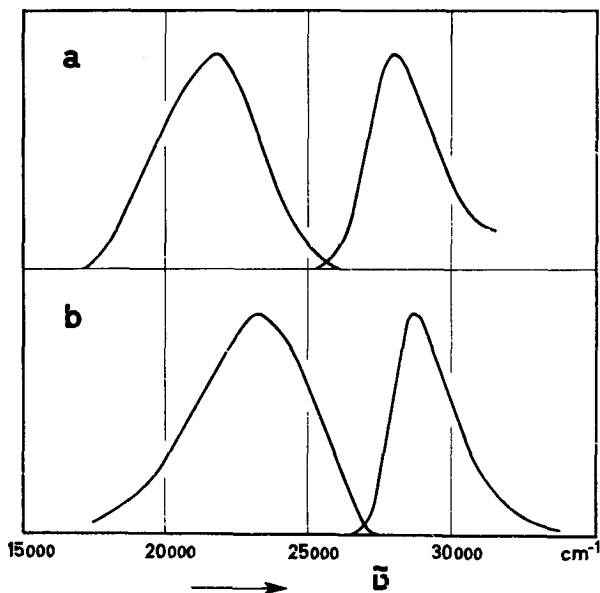


Fig. 25 Fluoreszenzspektrum und erste Bande des Absorptionsspektrums von
a) Guaj-azulen; b) Azulen

lich zu den Absorptionsspektren, wenn man davon absieht, dass die Banden der Fluoreszenzspektren etwas breiter sind.

In Fig. 25 und 26 sind die Fluoreszenzspektren und die ersten Banden der Absorptionsspektren der genannten fünf Verbindungen in Trifluoressigsäure und in Tabelle X die Maxima der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren sowie die Differenzen dieser Maxima dargestellt. Die Maxima der Fluoreszenzspektren konnten auf $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ genau bestimmt werden.

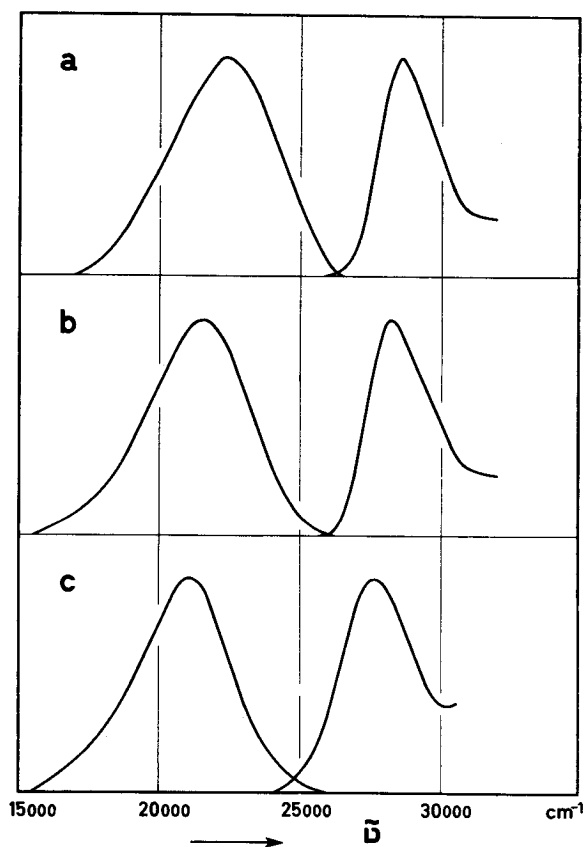


Fig. 26 Fluoreszenzspektrum und erste Bande des Absorptionsspektrums von
a) Guaj-azulensulfosäure (4); b) Guaj-azulensulfosäure (3);
c) Guaj-azulensulfosäure (2)

Tabelle XII Maxima der Fluoreszenzspektren, längstwellige Maxima der Absorptionsspektren und Differenzen dieser Maxima von Azulen, Guaj-azulen und den Guaj-azulensulfosäuren (2), (3) und (4).
(Lösungsmittel Trifluoressigsäure)

Verbindung	Absorption cm ⁻¹	Fluoreszenz cm ⁻¹	Differenz cm ⁻¹
Azulen	28700	23200	5500
Guaj-azulen	27900	21800	6100
Guaj-azulensulfosäure (2)	27600	21000	6600
Guaj-azulensulfosäure (3)	28200	21600	6600
Guaj-azulensulfosäure (4)	28600	22300	6300

4.3. pK'-Messungen im Grundzustand

Die pK'-Werte von Azulen, Guaj-azulen und den drei Guaj-azulensulfosäuren (2), (3) und (4) wurden im System Schwefelsäure/Wasser spektroskopisch bestimmt. Für diese Systeme sind die H₀-Werte bis zu 99-proz. Schwefelsäure bekannt⁶⁴. Bei den drei Guaj-azulensulfosäuren wurde die Abnahme des Maximums im sichtbaren Spektralbereich in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration gemessen. Da Azulen und Guaj-azulen in Wasser schlecht löslich sind, wurde für Azulen die Abhängigkeit der optischen Dichte von der Schwefelsäurekonzentration bei 314 mμ, für Guaj-azulen bei 358 mμ bestimmt.

Ausgehend von zwei Lösungen gleicher Konzentration (z. B. Wasser und 40-proz. Schwefelsäure) wurden volumetrisch verschiedene Mischungen hergestellt. Bei den oben angegebenen Wellenlängen wurden die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit des H₀-Wertes der Lösung auf einem Zeiss Quarz-Spektralphotometer PMQ II bestimmt. Die grösste Extinktion wurde jeweils gleich 1000, die kleinste gleich Null gesetzt. In den Tabellen XIII bis XVII sind die Messwerte zusammengestellt (siehe exp. Teil). In Fig. 27 sind für die genannten fünf Verbindungen die Regressionsgeraden

$$\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]} = \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]} = f(\text{H}_0) \quad (y = f(x))$$

dargestellt. Für die Regressionsrechnung wurden nur jene Messpunkte berücksichtigt, für die $\log(c - [HA^+])/[HA^+] \leq |1|$ ist. Die grösste und die kleinste Extinktion sowie ein weiterer Punkt in der Nähe des pK' -Wertes wurden in einer zweiten unabhängigen Messung überprüft, wobei eine Abweichung von weniger als 1 Prozent festgestellt wurde. Aus der berechneten Streuung um die Regression kann der Fehler in der pK' -Bestimmung abgeleitet werden, indem durch den Punkt $\bar{x}, \bar{y} \pm \sigma(y)/\sqrt{N}$ die Geraden mit der Steigung $b \pm \sigma(b)$ gelegt und mit der x-Achse geschnitten werden. Dabei bedeuten

- $\sigma(y)$ Streuung um y
- $\sigma(b)$ Streuung um die Steigung
- N Anzahl Messpunkte

Werden noch die Vertrauensgrenzen (95 Prozent Sicherheit) berücksichtigt, so ergeben sich für die pK' -Bestimmung und die Steigungen der Regressionsgeraden folgende Werte, die in der Tabelle XI den in der Literatur gefundenen Werten gegenübergestellt sind.

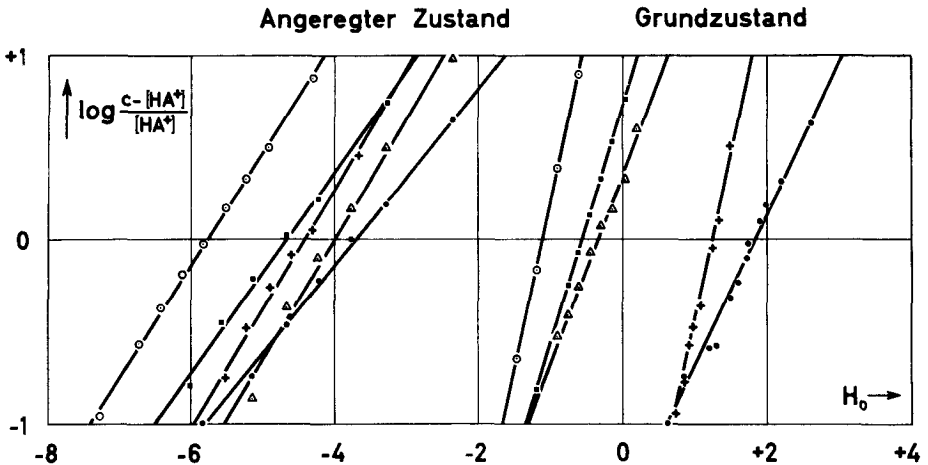


Fig. 2 Regressionsgeraden für die pK' - und pK'^* -Bestimmung

- Azulene
- + Guaj-azulene
- Guaj-azulensulfosäure (2)
- Guaj-azulensulfosäure (3)
- △ Guaj-azulensulfosäure (4)

Tabelle XI pK'-Werte und Steigungen der Regressionsgeraden von Azulen, Guaj-azulen und den drei Guaj-azulensulfosäuren (2), (3) und (4)

Verbindung	pK'		Steigung	
	gemessen	Lit.	gemessen	Lit.
Azulen	$-1,11 \pm 0,03$	$-0,92^{3)}$	$1,81 \pm 0,06$	$1,9^{3)}$
Guaj-azulen	$1,25 \pm 0,07$	$1,11^{2)}$	$1,80 \pm 0,19$	
Guaj-azulensulfosäure (2)	$1,84 \pm 0,07$	$1,84^{50)}$	$0,83 \pm 0,06$	
Guaj-azulensulfosäure (3)	$-0,56 \pm 0,02$	$-0,35^{50)}$	$1,28 \pm 0,04$	
Guaj-azulensulfosäure (4)	$-0,35 \pm 0,05$		$1,03 \pm 0,11$	

4.4. pK'-Messungen im angeregten Zustand

Wenn sich in der Zeit, während der sich eine Molekel im angeregten Zustand befindet, das Gleichgewicht zwischen Säure und konjugater Base nicht neu einstellen würde, wäre der Dissoziationsgrad im Grundzustand und im angeregten Zustand der gleiche. Die H_0 -Abhängigkeit des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums würden sich dann decken, d. h., dass die anhand der Absorptions- und Fluoreszenzspektren erhaltenen Regressionsgeraden in Fig. 27 identisch wären⁶⁵⁾. Es konnte aber gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist. Daher muss angenommen werden, dass sich das prototrope Gleichgewicht in der zur Verfügung stehenden Zeit von 10^{-8} sec wenigstens teilweise neu einstellt. Aus dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Säure und ihrer konjugaten Base kann auf den zu erwartenden pK' im angeregten Zustand (pK'*) bezogen auf den pK' im Grundzustand (pK') geschlossen werden (siehe Fig. 28).

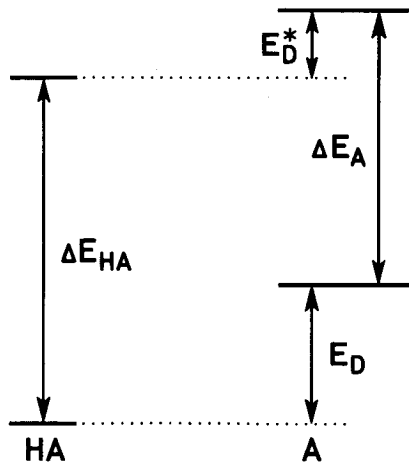


Fig. 28 Schematische Darstellung der Energieterme der Säure (HA) und der konjugaten Base (A)

ΔE_{HA} : Energie des $O \rightarrow O$ -Ueberganges der Säure HA

ΔE_A : Energie des $O \rightarrow O$ -Ueberganges der konjugaten Base A

E_D bzw. E_D^* : Dissoziationsenergie der unangeregten bzw. angeregten Molekel.

Dabei gilt folgender Zusammenhang⁶⁶⁾:

$$pK - pK^* = \frac{\Delta E_{HA} - \Delta E_A}{2,3 \cdot R \cdot T} \quad (4)$$

Ist $\Delta E_{HA} - \Delta E_A > 0$, d.h., absorbiert die Säure kürzerwellig, so ist die Säure im angeregten Zustand saurer als im Grundzustand. Dies gilt für alle hier untersuchten Verbindungen, für die unter 4.3. der pK' angegeben wurde.

Für die Bestimmung des pK'^* -Wertes wurde die Abnahme des Fluoreszenzmaximums der konjugaten Säure in Abhängigkeit von H_0 gemessen. Als Anregungslicht diente wiederum die Linie bei 365 m μ einer Hochdruck-Quecksilberlampe, als Standard ein Uranglas (Ausschlag bei 530 m μ 80,9 relative Einheiten). Die Messmethodik und die Bestimmung der Regressionsgeraden waren gleich der unter 4.3. beschriebenen. Sämtliche Messergebnisse aus zwei unabhängigen Messungen sind in den Tabellen XVIII bis XXII zusammengefasst (siehe exp. Teil). Die aus

den Punkten der ersten Messungen berechneten Regressionsgeraden sind in der Fig. 27 dargestellt. Aus den voneinander unabhängig ausgeführten und ausgewerteten Messungen wurden der pK^{*} und die Steigungen der Regressionsgeraden bestimmt. Der Fehler wurde analog der unter 4.3. beschriebenen Methode berechnet. Er vergrößert sich noch, weil die maximale Fluoreszenzintensität nur auf ca. 4 Prozent genau bestimmt werden konnte. Die derart bestimmten pK^{*} -Werte und die Steigungen der Regressionsgeraden sind in der Tabelle XII zusammengefasst.

Tabelle XII pK^{*} -Werte und Steigungen der Regressionsgeraden von Azulen, Guaj-azulen und den drei Guaj-azulensulfosäuren (2), (3) und (4)

Verbindung	pK^{*}	Steigung
Azulen	$-5,74 \pm 0,09$	$0,65 \pm 0,05$
Guaj-azulen	$-4,35 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,07$
Guaj-azulensulfosäure (2)	$-3,68 \pm 0,12$	$0,54 \pm 0,06$
Guaj-azulensulfosäure (3)	$-4,64 \pm 0,10$	$0,63 \pm 0,07$
Guaj-azulensulfosäure (4)	$-3,95 \pm 0,15$	$0,64 \pm 0,07$

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität in stark konzentrierter Schwefelsäure wurde hier nicht weiter untersucht, da sie die pK^{*} -Messungen kaum beeinflussen dürfte. Unter der Einwirkung des Anregungslichtes der Hochdruck-Quecksilberlampe zersetzten sich die Säuren (2) und (3) sehr schnell, während die andern drei untersuchten Substanzen stabil waren. Die Guaj-azulensulfosäure (2) lieferte in Schwefelsäure, deren H_0 -Werte auf der negativen Seite des entsprechenden pK^{*} -Wertes liegen, ein gelbgrünes Produkt, das, verglichen mit dem Fluoreszenzmaximum der Guaj-azulensulfosäure (2) bei $21\,000\text{ cm}^{-1}$, ein viel intensiveres Fluoreszenzmaximum bei $19\,500\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Liegt die Guaj-azulensulfosäure (3) im angeregten Zustand als Base vor, so verfärbt sie sich sehr schnell nach gelb, und anstelle des Fluoreszenzmaximums bei $21\,600\text{ cm}^{-1}$ entsteht ein neues, intensiveres Fluoreszenzmaximum bei $20\,300\text{ cm}^{-1}$. Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei diesen photochemischen Reaktionen gleichzeitig mehrere Produkte entstehen⁶⁷⁾.

4.5. Diskussion der Resultate

Die gemessenen pK' -Werte im Grundzustand stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in der Literatur gefundenen Werten überein. Aus den Signalen des Protons H_3 in den NMR-Spektren der Guaj-azulensulfosäure (3) und (4) in Eisessig (vgl. Fig. 22a und 23a) ist ersichtlich, dass die Ladungsdichte q_p in Stellung 3 für (3) kleiner ist als für (4). Man kann deshalb erwarten, dass die Säure (3) saurer ist als (4), wie dies experimentell bestätigt werden konnte. Die grössere Basizität der Guaj-azulensulfosäure (2) im Vergleich zu (3) und (4) kann dadurch erklärt werden, dass die konjugate Säure (6) durch die Aufhebung der sterischen Hinderung zwischen der Sulfo- und der periständigen Methylgruppe stabilisiert ist. Die gemessenen Steigungen der Regressionsgeraden für die pK' -Bestimmung von Azulen und Guaj-azulen betragen 1,8 und stimmen mit Literaturwerten überein (1,9 für Azulen und 1,6 für 1-Methyl-azulen)³⁾. Die Abweichung von der zu erwartenden Steigung 1 kann aber nicht erklärt werden.

Die fünf hier untersuchten Verbindungen sind im angeregten Zustand um ca. 4 - 6 H_0 -Einheiten saurer als im Grundzustand. Auf Grund der Absorptionsspektren der Basen und konjugaten Säuren würde man gemäss Formel (4) eine Verschiebung um ca. 15 H_0 -Einheiten nach negativeren H_0 -Werten erwarten. Einer der Gründe dafür, dass Formel (4) hier nur beschränkt anwendbar ist, besteht darin, dass der $O \rightarrow O$ -Uebergang der konjugaten Basen nicht gemessen werden konnte. Allerdings dürfte dies die berechnete Differenz $pK' - pK'^*$ nur wenig ändern. Ausserdem stellt sich die Frage, ob die Azulenium-Kationen im angeregten Zustand wie im Grundzustand in Stellung 1 bzw. 3 protoniert sind. Eine Berechnung der Resonanzenergien in Hueckel'scher Näherung⁸⁾ für den ersten angeregten Zustand des Azulenium-Kations - Promotion eines Elektrons aus dem $MO \psi_4$ in das $MO \psi_5$ ⁹⁾ - zeigt nämlich, dass die durch Protonierung in Stellung 6, 2 oder 4 entstehenden Kationen je um ca. 4 kcal/Mol ($\beta = -18$ kcal/Mol) stabiler sind als das in Stellung 1 protonierte Kation. (Numerierung des Azulens siehe S. 9).

Da aber die Fluoreszenzspektren spiegelbildlich sind zu den Absorptionsspektren, darf angenommen werden, dass das angeregte Azulenium-Kation primär in Stellung 1 protoniert ist. Hingegen könnte sich während der Lebensdauer der angeregten Teilchen das Gleichgewicht in Richtung auf das stabilste Kation (Protonierung in Stellung 6) verschieben. Die gemessenen Steigungen der Regressionsgeraden für

den angeregten Zustand betragen ca. 0,65, können aber nicht befriedigend erklärt werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine quantitative Vorhersage über die zu erwartende Differenz $pK' - pK'^*$ für die genannten Verbindungen nach Formel (4) nicht möglich ist. Experimente, welche die Struktur des stabilsten Azulenium-Kations im angeregten Zustand beweisen und die gemessenen Steigungen erklären könnten, stehen noch aus.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Sulfonierung von Guaj-azulen mit Schwefelsäure/Acetanhydrid

Guaj-azulen-3-sulfosäure (2). Nach den Angaben von Plattner, Fürst & Zimmermann⁵⁰⁾ wurden 5 g (0,025 Mol) (1) in 25 ml Acetanhydrid gelöst und unter Eiskühlung mit 9,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei schon nach den ersten Tropfen Säure von blau nach braun um. Das Reaktionsgemisch wird 2 Std. bei Zimmertemperatur stengelassen, mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Petroläther ausgezogen. Die geringe Blaufärbung des Petrolätherauszuges deutet auf nur geringe Spuren unveränderten Ausgangsmaterials hin. Der wässrige Anteil wird bis zu einem pH-Wert von 8 mit festem Kaliumcarbonat versetzt, der sich bildende Niederschlag abfiltriert und aus Aethanol umkristallisiert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) chromatographiert, wobei als Hauptfraktion das Kaliumsalz der Säure (2) mit Aethanol eluiert wurde. Die blauen Kristalle des Kaliumsalzes von (2) wurden aus Aethanol umkristallisiert und vier Tage bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 5,9 g (70 % d. Th.). Das Salz beginnt sich bei ca. 270° zu zersetzen.

$C_{15}H_{17}O_3SK, H_2O$	Ber.	C 53,86	H 5,73	S 9,59	K 11,69 %
	Gef.	C 53,93	H 5,83	S 9,45	K 11,80 %

5.2. Sulfonierung von Guaj-azulen mit Oleum

Guaj-azulen-2-sulfosäure (3) und (4-Methyl-7-isopropyl-1-azulyl)-methansulfosäure (4). 8,2 g Guaj-azulen (1) (0,041 Mol) wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 14 ml 20-proz. Oleum versetzt, wobei sich nach ca. 2 Std. eine dunkelbraune homogene Lösung gebildet hatte. Nach dem Verdünnen mit 50 ml Wasser wurde mit Petroläther ausgezogen, wodurch 0,9 g, d.h. 11 % des eingesetzten Guaj-azulens (1), wieder zurückgewonnen werden konnten. Der wässrige Anteil wurde mit festem Kaliumcarbonat bis zum pH 8 versetzt, der sich bildende Niederschlag abfiltriert und in heissem Aethanol aufgenommen. Beim Abkühlen der äthanolischen Lösung scheidet sich zuerst das Kaliumsalz der Säure (3) in Form dunkelblauer Blättchen ab, während das Kaliumsalz von (4) erst nach dem Eindampfen der

Mutterlauge in violetten Kristallen anfällt. Beide Salze wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) gereinigt (Elutionsmittel Aethanol), aus Aethanol umkristallisiert und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum vier Tage getrocknet. Beide Salze kristallisieren mit je 1 H₂O. Ausbeute an (3): 2,7 g (20 %), an (4): 2,9 g (21 %). Die Salze beginnen sich bei ca. 300^o zu zersetzen.

C ₁₅ H ₁₇ O ₃ SK, H ₂ O	Ber.	C 53,86	H 5,73	S 9,59	K 11,69 %
	(3) Gef.	C 54,17	H 5,83	S 8,89	K 11,53 %
	(4) Gef.	C 53,57	H 5,73	S 9,20	K 11,65 %

5.3. Messresultate der pK'-Bestimmung im Grundzustand

Tabelle XIII Azulen

H _o	rel. Extinktion	log $\frac{c - [HA^+]}{[HA^+]}$
7	1000	
0,04	931	1,131
-0,30	911	1,061
-0,61	888	0,900
-0,90	711	0,393
-1,19	405	-0,164
-1,47	184	-0,647
-1,73	63	-1,172
-1,96	24	-1,609
-2,18	12	-1,892
-2,41	0	

Tabelle XIV Guaj-azulen

H_o	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [HA^+]}{[HA^+]}$
7	0	
1,79	40	1,380
1,49	234	0,516
1,34	435	0,111
1,24	525	-0,041
1,09	692	-0,353
0,98	749	-0,475
0,91	789	-0,569
0,85	870	-0,827
0,69	898	-0,943
0,61	956	-1,658
0,50	996	-2,620
0,13	1000	

Tabelle XV Guaj-azulensulfosäure (2)

H_o	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [HA^+]}{[HA^+]}$
7	1000	
3,00	893	0,921
2,60	812	0,636
2,20	678	0,323
2,00	610	0,195
1,90	562	0,107
1,75	491	-0,017
1,70	443	-0,100
1,60	370	-0,232
1,50	325	-0,318
1,30	210	-0,575
1,20	205	-0,589
0,83	155	-0,736
0,62	91	-1,000
0,25	70	-1,124
-0,07	48	-1,297
-1,72	0	

Tabelle XVI Guaj-azulensulfosäure (3)

H_o	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [HA^+]}{[HA^+]}$
7	1000	
0,20	910	1,005
0,04	852	0,762
-0,14	774	0,536
-0,30	687	0,337
-0,46	578	0,137
-0,61	458	-0,072
-0,76	360	-0,250
-1,19	133	-0,813
-1,47	58	-1,210
-1,96	22	-1,647
-2,41	0	

Tabelle XVII Guaj-azulensulfosäure (4)

H_o	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [HA^+]}{[HA^+]}$
7	1000	
0,20	802	0,607
0,04	680	0,328
-0,14	595	0,167
-0,30	541	0,073
-0,46	460	-0,072
-0,61	357	-0,257
-0,76	281	-0,408
-0,90	192	-0,623
-1,19	58	-1,210
-1,47	28	-1,525
-1,96	10	-1,996
-2,41	0	

5.4. Messresultate der pK'-Bestimmung im angeregten Zustand

Tabelle XVIII Azulen

H ₀	1. Messung		2. Messung	
	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$
7	0		0	
-2,41	3	2,505	20	1,69
-3,02	21	1,653		
-3,33			42	1,362
-3,68	57	1,217		
-4,31	116	0,882	103	0,930
-4,92	236	0,508	210	0,575
-5,23	322	0,324		
-5,55	400	0,176	365	0,241
-5,84	515	-0,025	550	-0,087
-6,14	608	-0,190	675	-0,317
-6,43	701	-0,370	775	-0,538
-6,72	788	-0,570	900	-0,954
-7,28	906	-0,983	900	-0,954
-7,79	979	-1,658	930	-1,125
-8,27	1000		1000	

Tabelle XIX Guaj-azulen

H ₀	1. Messung		2. Messung	
	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$
7	0		0	
-1,58			10	1,996
-2,41	6	2,198	60	1,193
-3,02	83	1,014	125	0,845
-3,68	257	0,461		
-4,00			370	0,232
-4,31	470	0,053	480	0,035
-4,62	545	-0,008	625	-0,222
-4,92	645	-0,260	775	-0,538
-5,23	750	-0,478		
-5,53	850	-0,750		
-5,84	909	-1,000	940	-1,194
-6,14	955	-1,328	1000	
-6,43			980	-1,657
-6,72	1000		960	-1,377
-7,28	991	-2,046	885	-0,886
-7,54	991	-2,046		
-7,79	979	-1,658	860	-0,791
-8,29	940	-1,193	870	-0,824

Tabelle XX Guaj-azulensulfosäure (2)

H ₀	1. Messung		2. Messung	
	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$
7	0		0	
-0,66	20	1,690		
-1,58	69	1,130	70	1,124
-2,36	182	0,652	155	0,736
-3,29	388	0,196	375	0,223
-3,78	500	0,000	500	0,000
-4,24	627	-0,225		
-4,68	745	-0,466	780	-0,549
-5,15	852	-0,760	906	-0,971
-5,55	940	-1,194	975	-1,585
-6,02	989	-1,959	985	-1,824
-6,44	1000		992	-2,094
-6,84	1000		1000	
-7,24	989	-1,959		
-7,62	962	-1,409	985	-1,824
-8,27	902	-0,967	955	-1,328

Tabelle XXI Guaj-azulensulfosäure (3)

H ₀	1. Messung		2. Messung	
	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$
7	0		0	
-0,66	7	2,152		
-1,58	22	1,648	14	1,875
-2,36	58	1,210		
-3,29	152	0,747	119	0,869
-4,24	376	0,223	324	0,320
-4,68	486	0,025	508	-0,014
-5,15	622	-0,217	694	-0,355
-5,55	740	-0,453		
-5,81			900	-0,955
-6,02	862	-0,796	1000	
-6,44	990	-1,959	995	-2,260
-6,84	1000		940	-1,194
-7,24	910	-1,004	860	-0,788
-7,62	740	-0,456	692	-0,352
-7,96			572	-0,125
-8,27	535	-0,060	498	0,004

Tabelle XXII Guaj-azulensulfosäure (4)

H ₀	1. Messung		2. Messung	
	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$	rel. Extinktion	$\log \frac{c - [\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]}$
7	0		0	
-0,66	17	1,762	13	1,881
-1,58	44	1,334	40	1,380
-2,36	114	0,891	95	0,980
-3,29	246	0,486	240	0,500
-3,78			400	0,176
-4,24	552	-0,090	560	-0,105
-4,68	711	-0,391	700	-0,367
-5,15	895	-0,930	880	-0,865
-5,55	975	-1,602	960	-1,377
-6,02	1000		1000	
-6,44	880	-0,866	855	-0,884
-6,84	825	-0,674	745	-0,466
-7,24			622	-0,216
-7,62	561	-0,108	472	0,049
-8,27	395	0,185	335	0,294

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.

Dem Stiftungsrat der Geigy-Jubiläums-Stiftung und der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Ferner danke ich Herrn A. Aebi für die sorgfältige Ausführung der Zeichnungen.

Literatur und Anmerkungen

- 1) A. E. Sherndal, J. Amer. chem. Soc. 37, 167, 1537 (1915).
- 2) Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. 35, 1036 (1952), [vgl. auch Pl. A. Plattner, Chimia 4, 260 (1950)].
- 3) F. A. Long & J. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 83, 3340 (1961).
- 4) a) H. M. Frey, J. chem. Physics 25, 600 (1956);
b) S. S. Danyluk & W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 82, 997 (1960);
c) Doris Meuche, B. B. Molloy, D. H. Reid & E. Heilbronner, Helv. 46, 2483 (1963).
- 5) A. Bauder & Hs. H. Günthard, Helv. 41, 889 (1958).
- 6) A. G. Anderson jr. & J. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 72, 3824 (1950); A. G. Anderson jr., J. A. Nelson & J. J. Tazuma, *ibid.* 75, 4980 (1953). (Vgl. auch das Uebersichtsreferat: W. Keller-Schierlein & E. Heilbronner, Pathways to Azulenes, in: Non-Benzenoid Aromatic Compounds (D. Ginsburg, Edit.), New York-London 1959, Seite 277.
- 7) V. Gold & F. -L. Tye, J. chem. Soc. 1952, 2172, 2181, 2184; J. P. Colpa, C. Maclean & E. L. Mackor, Tetrahedron, 19, 65 (1963).
- 8) E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.
- 9) E. Heilbronner & M. Simonetta, Helv. 35, 1049 (1952).
- 10) W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954).
- 11) a) Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. 32, 574 (1949). - b) E. Heilbronner, Azulenes, in: Non-Benzenoid Aromatic Compounds (D. Ginsburg, Edit.), New York-London 1959, Seite 171.
- 12) E. L. Mackor, persönliche Mitteilung. (Diese Resultate, die sich nur unwesentlich von denen der Figur 2 unterscheiden, sind in der Zusammenfassung ^{11b)} angegeben.)
- 13) Die quantitative Voraussage der zu erwartenden hypsochromen Verschiebung ist weniger befriedigend. Für den längstwelligen Uebergang des Azulens findet man $\Delta E(I) = 0,877 \beta$, für jenen des Azulenium-Kations $\Delta E(II) = 1,145 \beta$. Das Verhältnis beträgt $\Delta E(II)/\Delta E(I) = 1,31$, während das beobachtete Verhältnis $\lambda_{\max}(I)/\lambda_{\max}(II) = 580 \text{ m}\mu/351 \text{ m}\mu = 1,59$ beträgt. Es wird also eine zu kleine Verschiebung vorausgesagt, wohl auch deshalb, weil die einfache MO-Rechnung dem entsprechend $p_{3,10}$ deutlich geschwächten $\beta_{3,10}$ -Wert keine Rechnung trägt.

- 14) Zum Vergleich: Styrol, $p_{\alpha,\beta}$ (Vinylgruppe) = 0,911; Butadien, $p_{1,2}$ = 0,894; Phenanthren, $p_{9,10}$ = 0,774.
- 15) Zum Vergleich: Benzol, $p_{1,2}$ = 0,667; Tropylium-Kation $p_{1,2}$ = 0,642.
- 16) Zum Vergleich: Styrol, $p_{1,\infty}$ = 0,406; Butadien, $p_{2,3}$ = 0,447; Phenanthren, $p_{10,11}$ = 0,506.
- 17) J. N. Murrell, Quart. Rev. 15, 191 (1961).
- 18) H. J. Dauben jr. & D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4657 (1961).
- 19) H. J. Dauben jr. & D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961).
- 20) H. C. Longuet-Higgins & J. N. Murrell, Proc. physic. Soc. [A] 48, 601 (1955).
- 21) M. J. S. Dewar & H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959).
- 22) J. N. Murrell, Proc. physic. Soc. [A] 68, 969 (1955).
- 23) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953); Proc. physic. Soc. [A] 68, 81 (1955).
- 24) W. Meier, Doris Meuche & E. Heilbronner, Helv. 45, 2628 (1962).
- 25) Aus Symmetriegründen stellen die genannten Hückel-MO's auch gerade noch die SCF-MO's dar. Weiter unten werden allerdings auch MO's Verwendung finden, die nicht "self consistent" sind.
- 26) G. Naville, H. R. Strauss & E. Heilbronner, Helv. 43, 1221 (1960).
- 27) Gemittelte Werte aus den Daten für Aethylen, 1-Octen, 2-Octen (cis) und 2-Octen (trans).
J. R. Platt, H. B. Klevens & W. C. Price, J. chem. Physics 17, 466 (1949).
- 28) J. R. Platt, J. chem. Physics 17, 484 (1949); H. B. Klevens & J. R. Platt, ibid. 17, 470 (1949).
- 29) $f = \text{Oszillatorstärke} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$.
- 30) R. Pariser & R. G. Parr, J. chem. Physics 21, 767 (1953).
- 31) W. Simon, G. Naville, H. Sulser & E. Heilbronner, Helv. 39, 1107 (1956).
- 32) E. Lippert, Z. Elektrochem. 61, 962 (1957); Z. Naturforschg. 10a, 541 (1955).
- 33) K. Dimroth, Sitzungsber. Ges. Beförd. gesamten Naturwiss. Marburg 76, 3 (1953).
- 34) R. W. Kiser, Tables of Ionization Potentials, United States Atomic Energy Commission 1960.

- 35) A. Streitwieser jr., J. Amer. chem. Soc. 82, 4123 (1960).
- 36) D. A. S. Horn, J. R. Nunn & W. S. Rapson, Nature 160, 829 (1947);
J. R. Nunn & W. S. Rapson, J. chem. Soc. London 1949, 825; Pl. A.
Plattner, A. Fürst, J. Chopin & G. Winteler, Helv. 31, 501
(1948).
- 37) E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1952, Seite 129.
- 38) Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller, Helv. 32, 2464 (1949).
- 39) H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Chemistry
& Ind. 1955, 415; H. H. Rennhard, G. Di Modica, W. Simon,
E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Helv. 40, 957 (1957).
- 40) G. Naville, H. Strauss & E. Heilbronner, Helv. 43, 1243 (1960).
- 41) E. Heilbronner & J. N. Murrell, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 42) P. Zuman, J. Chadkowski & F. Santavy, Coll. czech. chem.
Commun. 26, 380 (1961). - Das polarographische Halbstufenpotential von
Benzotropylium-Kation wurde in Britton-Robinson-Puffer (pH 1,6-4,5)
und in Schwefelsäure (pH 1-4) gemessen und beträgt gegenüber einer 1N Kalomel-
elektrode - 0,1 V (eigene Arbeiten).
- 43) Else Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser &
E. Heilbronner, Helv. 39, 1051 (1956).
- 44) M. J. S. Dewar, Record. chem. Progr. 19, 1 (1958).
- 45) Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Dauben jr. dafür, dass er uns Originale
der Spektren überlassen hat.
- 46) Werte aus den Spektren von Cyclopentadien und Cyclohexadien extrapoliert
(Korrektur um den Beitrag der Methylengruppen in diesen Verbindungen und um
den Einfluss der Ringspannung). Vgl. C. N. R. Rao, Ultraviolet and Visible
Spectroscopy, London 1961, Seite 26.
- 47) A. S. Dreiding, Helv. 42, 1339 (1959).
- 48) W. Meier, Doris Meuche & E. Heilbronner, Helv. 46, 1929 (1963).
- 49) Pl. A. Plattner, Abstracts of Papers, 120th Meeting of the American
Chemical Society, New York, September 4, 1951; W. Treibs &
W. Ziegenbein, Liebigs Ann. Chem. 586, 194 (1954).
- 50) Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Zimmermann, Promotionsarbeit
K. Zimmermann, Eidg. Technische Hochschule, Prom. Nr. 2199, Zürich
1953.

- 51) W. Treibs & W. Schroth, Liebigs Ann. Chem. 586, 202 (1954).
- 52) M. Miyazaki, H. Watanabe, M. Hashi & T. Ukita, Pharmaceut. Bull. (Tokyo) 5, 417 (1957).
- 53) A. D. Cross, Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, London 1960.
- 54) L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner, Helv. 35, 2170 (1952).
- 55) K. Hafner & K. L. Moritz, Liebigs Ann. Chem. 656, 40 (1962).
- 56) Die Spektren wurden auf einem Varian-A-60-Spektrometer aufgenommen.
Die δ -Werte haben eine Genauigkeit von $\pm 0,02$ ppm, die Kopplungskonstanten im allgemeinen eine solche von $\pm 0,15$ Hz.
- 57) Untere Indices bedeuten die Stellung des Protons bzw. des Substituenten am Azulenkern.
- 58) Die unteren Indices der Kopplungskonstanten beziehen sich auf die Stellung der Protonen am Kern bzw. derjenigen Seitenketten, denen sie angehören.
- 59) J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York 1959.
- 60) J. Schulze & F. A. Long, Proc. chem. Soc. 1962, 364.
- 61) Doris Meuche & E. Heilbronner, Helv. 45, 1965 (1962).
- 62) M. Beer & H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics, 23, 1390 (1955);
G. Viswanath & M. Kasha, *ibid.* 24, 574 (1956).
- 63) W. Treibs & M. Scholz, Z. physikal. Chem. 212, 118 (1959).
- 64) M. A. Paul & J. A. Long, Chem. Revs. 57, 1 (1957).
- 65) Th. Förster, Z. Elektrochem. 54, 42, 531 (1950).
- 66) A. Weller, Z. Elektrochem. 61, 956 (1957).
- 67) R. Hagen, Persönliche Mitteilung.

Lebenslauf

Am 6. Januar 1934 wurde ich in Zürich geboren, wo ich die Primar- und Sekundarschule besuchte. Im Frühling 1949 trat ich an die Oberrealschule über und erwarb im Herbst 1953 das Maturitätszeugnis (Typus C). Nach dem Besuch des Oberseminars erhielt ich im Frühling 1955 das Patent als Primarlehrer. Nach 1 1/2 Jahren Lehrtätigkeit immatrikulierte ich mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (Abt. IV) und diplomierte als Ingenieur-Chemiker Ende 1960. Seither arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner im organisch-chemischen Laboratorium unter anderem an der vorliegenden Promotionsarbeit.

Zürich, im Januar 1964