

Prom. Nr. 2997

Basizität und Absorptionsspektrum benzologer Tropylium-Kationen

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

GUSTAVE NAVILLE

dipl. Naturwissenschaftler E. T. H.

von Genf

Referent: Herr Prof. Dr. E. Heilbronner

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich

1960

Leer - Vide - Empty

Gewidmet
in Liebe meiner Frau,
dem Andenken meiner Mutter

und in Dankbarkeit
meiner Grossmutter
und meinem Vater

Leer - Vide - Empty

Meinen verehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka

Herrn Prof. Dr. V. Prelog,

bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner

danke ich besonders für sein menschliches Verständnis und die wertvollen Ratschläge,
die er mir im Laufe dieser Arbeit zuteil werden liess.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

1	Allgemeiner Teil	9
1.1	Einleitung	9
1.2	Aromatische Eigenschaften der Tropylium-Kationen	11
1.3	Basizität	12
1.4	UV-Absorptions-Spektren	16
2	Experimentelle Resultate	20
2.1	Tropylium-Kation (I)	20
2.2	Benzotropylium-Kation (II)	20
2.3	1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation (III)	22
2.4	1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kation (IV)	24
2.5	(1',2'-Naphto-)tropylium-Kation (V)	25
2.6	(2',3'-Naphto-)tropylium-Kation (VI)	26
2.7	Tribenzotropylium-Kation (VII)	27
2.8	Tabellen	28
3	MO - Berechnungen	40
3.1	Eigenwerte und Koeffizienten der Kationen-Modelle	40
3.2	Störungsrechnung	41
3.3	Ladungsdichten, Bindungsordnungen, freie Valenzen	42
3.4	Eigenwerte der Pseudobasen-Modelle	42
3.5	Delokalisierungs-Energien	43
3.6	Atomlokalisierungs-Energien und Ladungsdichten	43
3.7	Uebergangs-Energien und Uebergangs-Integrale	44
4	Diskussion	61
4.1	Basizität	61
4.1.1	Korrelation zwischen den "pK"-Werten und den optimalen Atomlokalisierungs-Energien	61
4.1.2	Versuch einer Korrelation der "pK"-Werte mit der Zahl der unangeregten Grenzstrukturen der Kationen und ihrer konjugaten Pseudobasen	65
4.2	UV-Absorptions-Spektren	67
4.2.1	Korrelation zwischen den Wellenzahlen und den Uebergangsenergien für die jeweils langwelligste Bande	67

4.2.2	Korrelation zwischen den Wellenzahlen und den Uebergangsenergien für alle Banden	69
4.2.3	Korrelation der experimentell bestimmten mit den berechneten theoretischen Oszillatorenstärken	76
4.2.4	Bezeichnung der angeregten Zustände	78
4.3	IR-Banden der Tropone	80
5	Präparativer Teil	81
5.1	Darstellung des (2',3'-Naphto-)4,5-tropons	81
5.2	Darstellung des (2',3'-Naphto-)tropylium-Kations	83
5.3	Darstellung des 1,2;3,4-Dibenztropylium-Kations	86

I ALLGEMEINER TEIL

1.1 Einleitung

Es steht heute fest, dass die Anwendung einer auch stark vereinfachten LCAO-MO-Theorie¹⁾, insbesondere auf Verbindungen mit ausgedehnten π -Elektronensystemen (an denen vor allem Kohlenstoff - $2p_z$ - atomic orbitals [AO] teilhaben) bei der Systematisierung von experimentellen Resultaten der qualitativen Betrachtungsweise überlegen ist²⁾. Dass die letztere dennoch in bestimmten Fällen zum Ziele führen kann, rührt zum Teil davon her, dass in der Klasse der sogenannten alternierenden ungesättigten Verbindungen³⁾, insbesondere derjenigen der so zahlreichen benzenoiden aromatischen Verbindungen, Verhältnisse herrschen, die es erlauben, die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen auf einfache, mittels Resonanz-Formulierungen leicht ableitbare Regelmässigkeiten zurückzuführen. Erstreckt sich nämlich das π -Elektronensystem ausschliesslich über geradzählige Ringe und/oder über Ketten von $2p_z$ - AO's, so lässt sich zeigen, dass dann in den Wellenfunktionen und Eigenwerten der π -Elektronen bestimmte, durch kombinatorische Symmetrien bedingte Gesetzmässigkeiten auftreten, auf die sich die Verwendbarkeit der Symbolik der Resonanztheorie zurückführen lässt⁴⁾. Das Schreiben und Abzählen von Grenzstrukturen stellt dann letztlich ein graphisches Hilfsmittel dar, um für diese alternierenden Verbindungen die aus den semiquantitativen Methoden berechenbaren Grössen näherungsweise abzuleiten.

Fehlen nun die Voraussetzungen für das Vorliegen dieser inneren Symmetrien, indem sich das π -Elektronensystem in den nicht alternierenden ungesättigten Verbindungen (wie z.B. den Fulvenen, Azulenen, Tropylium-Kationen⁵⁾) auch über ungeradzählige Ringe erstreckt, so fällt damit auch die Ableitbarkeit physikalisch-chemischer Eigenschaften auf dem Weg über Resonanz-Formulierungen dahin. Hingegen stehen der Anwendung der LCAO-MO-Theorie keinerlei Schwierigkeiten im Wege, da sich diese Theorie ohne irgendwelche zusätzliche Annahmen direkt auch auf solche nicht alternierende Systeme übertragen lässt⁶⁾. Dass sie eine befriedigende Rationalisierung von beobachteten Resultaten (in unserm speziellen Fall von Basizitäten und

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

b) C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A 191, 39 (1947).

2) M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 74, 3341, 3345, 3350, 3353, 3357 (1952).

3) C. A. Coulson & G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge Phyl. Soc. 36, 193 (1940).

4) H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Phys. 18, 265, 275, 283 (1950).

5) Unter diesem Sammelnamen sollen alle Kationen zusammengefasst werden, die einen aromatischen Siebenring enthalten, d. h. alle Derivate des Tropylium-Kations I (vgl. Fig. 1).

6) Mme. A. Pullman & B. Pullman, Théorie électronique de la Chimie organique, Paris 1952.

UV-Absorptions-Spektren) erlaubt, soll am Beispiel des Tropylium-Kations I und seiner Benzologen II bis VII (Fig. 1) gezeigt werden.

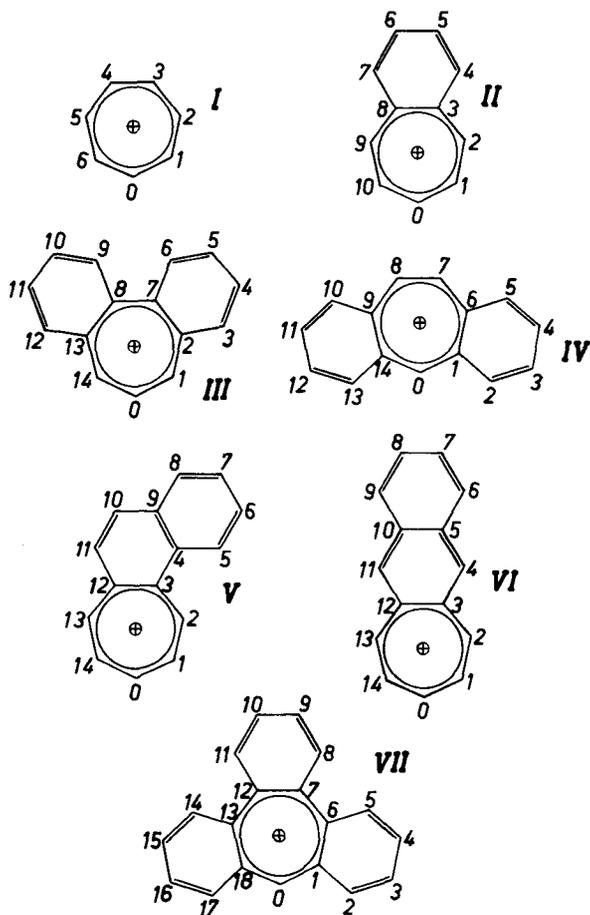
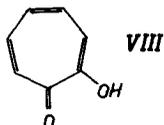


Fig. 1 Das Tropylium-Kation I und seine Benzologen II bis VII⁷⁾. Die in dieser Arbeit verwendete Nummerierung der C-Atome ist den Bedürfnissen der theoretischen Behandlung der betreffenden LCAO-MO-Modelle angepasst⁴²⁾. Sie entspricht nicht der üblichen Nummerierung.

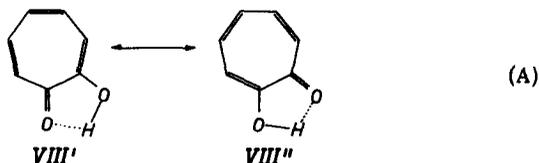
- I Tropylium-Kation⁹⁾
- II Benzotropylium-Kation¹⁰⁾
- III 1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation¹¹⁾
- IV 1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kation¹¹⁾
- V (1',2'-Naphto-)tropylium-Kation
- VI (2',3'-Naphto-)tropylium-Kation
- VII Tribenzotropylium-Kation¹²⁾

1.2 Aromatische Eigenschaften der Tropylium-Kationen

M. J. S. Dewar¹³⁾ postulierte erstmals zur Erklärung der Eigenschaften gewisser Naturstoffe (wie Colchicin, Stipitatsäure, Puberulsäure) ein neues aromatisches π -Elektronensystem, nämlich den Tropolon-Ring, wie er im Grundkörper, dem Tropolon VIII vorliegt.



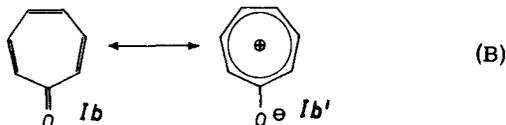
Die Erklärung der unerwartet hohen Stabilität dieses Systems wurde anfänglich von M. J. S. Dewar in der Annahme einer speziellen Art der Mesomerie zwischen den Grenzformen VIII' und VIII'' gesucht (Schema (A)). Diese Erklärung würde voraussetzen, dass sich das Wasserstoffatom in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen befindet.



Die Darstellung des Tropons Ib¹⁴⁾, gleichzeitig durch H. J. Dauben^{15a)} und durch W. v. E. Doering^{15b)}, zeigte dann aber, dass die bemerkenswerte Stabilität

- 7) Mit dieser Schreibweise soll keinerlei Aussage über die Art bzw. das Ausmass der Konjugation in den Kationen I bis VII verbunden sein⁸⁾. Die Konjugationsverhältnisse in den einzelnen Kationen drücken sich vielmehr in der ungleichmässigen Verteilung der Ladung und den stark variierenden Bindungsordnungen (vgl. Fig. 13 bis 19) aus. Ausserdem wird die Konjugation durch sterische Faktoren (vgl. Abschnitt 4.1.1) beeinflusst.
- 8) betr. Schreibweise von aromatischen Verbindungen vgl: W. Baker, Proc.Chem. Soc. 1959, 75.
- 9) W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954).
- 10) a) H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Chem. & Ind. 1955, 415.
b) H. H. Rennhard, G. diModica, W. Simon, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Helv. 40, 957 (1957).
- 11) G. Berti, Gazz. chim. ital. 87, 293 (1957), J. org. Chem. 22, 230 (1957).
- 12) M. Stiles & A. J. Libbey jr., J. org. Chem. 22, 1243 (1957).
- 13) M. J. S. Dewar, Nature 155, 50, 141, 479 (1945).
- 14) In dieser Arbeit wurden einheitlich die den Kationen I bis VII entsprechenden konjugaten Pseudobasen, nämlich die unsubstituierten Tropole, mit Ia bis VIIa und ebenso die entsprechenden unsubstituierten Troponen mit Ib bis VIIb bezeichnet. Die Stellung der Alkohol- bzw. Ketogruppe in isomeren Pseudobasen bzw. Troponen wurde durch geklammerte Nummer (entsprechend der Nummerierung in Fig. 1) gekennzeichnet (z.B. Va (13)), oder aber nach der chemischen Nomenklatur (z.B. Va (2,3)).
- 15a) H. J. Dauben & H. J. Ringold, J. Amer. chem. Soc. 73, 876 (1951).
- 15b) W. v. E. Doering & F. L. Detert, J. Amer. chem. Soc. 73, 876 (1951).

der Tropolone nicht an die Gegenwart der zwei die Mesomerie (A) ermöglichenden Sauerstoffatome gebunden ist. Das Tropon Ib zeigt nämlich eindeutig aromatische Eigenschaften. W. v. E. Doering formulierte als Erklärung die Mesomerie $Ib \longleftrightarrow Ib'$ (Schema (B)).



Die Formel Ib' soll ausdrücken, dass als Grundkörper aller dieser Verbindungen das Cycloheptatrienylium-Kation (Tropylium-Kation) anzusehen ist, dessen grosse Stabilität bereits 12 Jahre vorher von E. Hückel^{1a)} auf Grund von LCAO-MO-Berechnungen vorausgesagt worden war [(2 + 4n)- π -Elektronen-Regel]. Diese Voraussage wurde durch die Darstellung des Tropyliumbromids durch W. v. E. Doering⁹⁾ glänzend bestätigt.

Seither sind verschiedene benzologe Tropylium-Kationen (in der Folge kurz als Tropylium-Kationen bezeichnet), vor allem das Benzotropylium-Kation und die ihm entsprechenden Tropone, sowie deren Derivate, Gegenstand einer Reihe von Arbeiten geworden¹⁶⁾¹⁷⁾.

1.3 Basizität

Die Tropylium-Kationen sind Lewis-Säuren und stehen in sauren Medien mit ihren konjugaten Pseudobasen, den Tropolen, in einem Gleichgewicht, wie es in Fig. 2 für die verschiedenen Kationen dargestellt ist. Dieses Gleichgewicht soll am Beispiel des Kations I besprochen werden.

Seine Gleichgewichtskonstante ist in Formel (1) definiert. Die Grössen a_i bedeuten wie üblich die Aktivitäten der Partner i.

$$K (I) = \frac{a_{Ia} \cdot a_{H_3O^{\oplus}}}{a_I \cdot a_{H_2O}^2} \quad (1)$$

16) vgl. die Zusammenfassung: W. v. E. Doering & H. Krauch, *Angew. Chem.* **68**, 661 (1956).

17) a) E. Heilbronner & A. Eschenmoser, *Helv.* **36**, 1101 (1953).

b) A. Eschenmoser & H. H. Rennhard, *Helv.* **36**, 290 (1953).

c) Doris Meuche, W. Simon & E. Heilbronner, *Helv.* **42**, 452 (1959) und vorangehende Arbeiten: Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe.

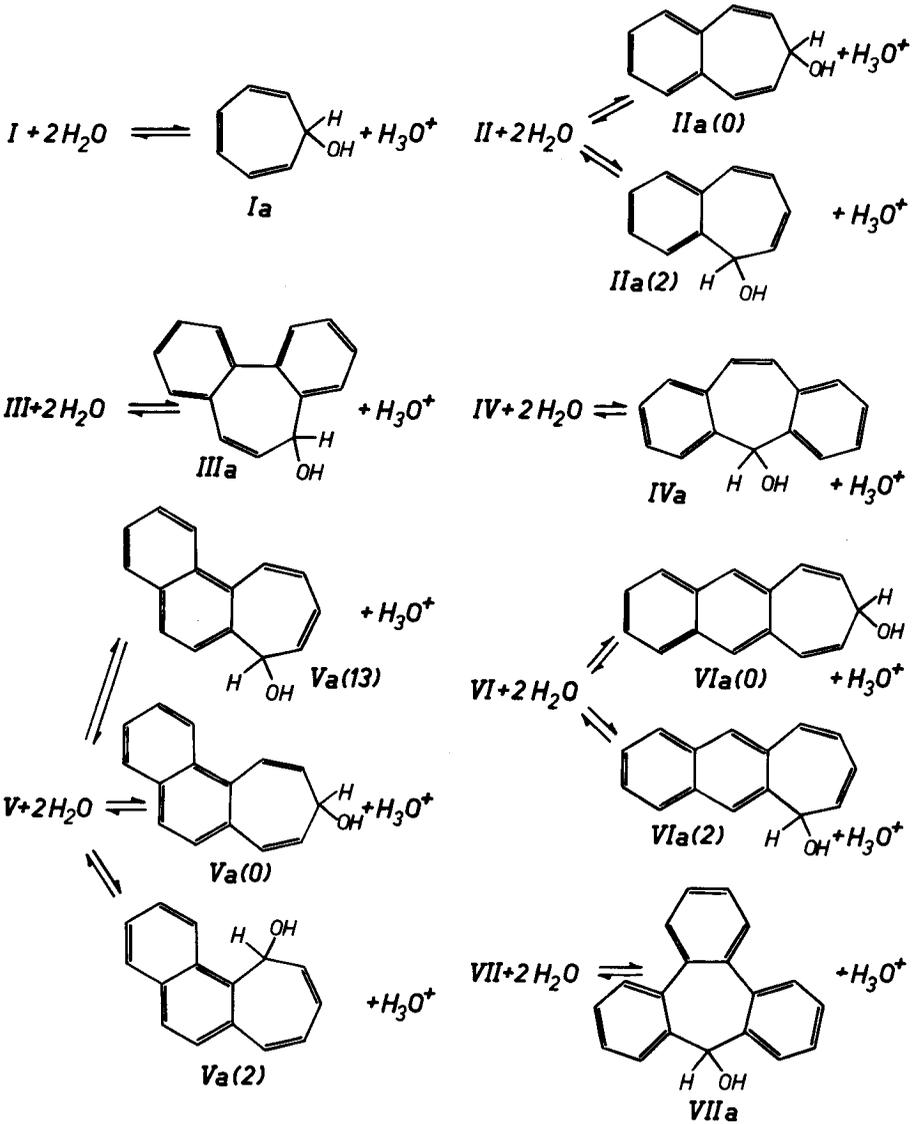


Fig. 2 Die Gleichgewichte zwischen den Kationen I bis VII und den stabilsten ihnen entsprechenden Pseudobasen Ia bis VIIa. Im Gegensatz zu der üblichen Nomenklatur der Tropole in den Reaktionsschemen (z. B. II a (4, 5)) werden bei der Diskussion der verschiedenen möglichen Pseudobasen, die mit einem Kation im Gleichgewicht stehen, diese durch eine einzige Ziffer in Klammern voneinander unterschieden. Diese bezeichnet die Stellung, an der die OH[⊖]-Gruppe zur Bildung der betr. Pseudobase an das Kation angelagert wird.

Im Gegensatz zu Säure-Basen-Gleichgewichten, an denen Brønsted-Säuren teilhaben, liegt hier gleich wie bei den Triaryl-carbinolen und ihnen verwandten Verbindungen kein reiner Protonentransfer vom Typus $AH + B \rightleftharpoons A^{\ominus} + BH^{\oplus}$ vor, sondern es wird beim Uebergang der Pseudobase Ia in die Lewis-Säure I zusätzlich eine Molekel Wasser gebildet. Demzufolge unterscheidet sich die der Gleichgewichtskonstanten $K(I)$ entsprechende Dissoziationskonstante von den üblichen, für Brønsted-Säuren definierten, Dissoziationskonstanten um den Betrag $\log a_{H_2O}$, d.h. um eine Grösse, die von der Aktivität des Wassers im betreffenden Lösungsmittelsystem bestimmt wird.

Die Unkenntnis der letztgenannten Grösse bringt es mit sich, dass man entsprechend einem Vorschlag von F. H. Westheimer & M. S. Karasch¹⁸⁾ die aus $K(I)$ abgeleiteten Dissoziationskonstanten auf eine der Hammett'schen H_O -Funktion¹⁹⁾ nachgebildete Aziditäts-Skala bezieht, die mit Hilfe von Pseudobasen des Triphenyl-carbinol-Typus definiert wird. Derartige, mit J_O bezeichnete Skalen wurden von A. M. Lowen, M. A. Murray & G. Williams^{20a)}, V. Gold & B. W. V. Hawes^{20b)}, sowie vor allem von N. C. Deno, J. J. Jaruzelski & A. Schriesheim²¹⁾ aufgestellt. Ein Vergleich der H_O -Funktion mit der J_O -Funktion für das System Schwefelsäure/Wasser zeigt, dass im Bereich 20% Schwefelsäure bis 90% Schwefelsäure beide Grössen entsprechend der Formel (2) linear voneinander abhängen.

$$H_O = -0,110 + 0,4864 \cdot J_O \quad (2)$$

$$- 8,3 < H_O < - 1,0$$

$$- 16,8 < J_O < - 1,9$$

Die Formel (2) stützt sich auf die acht Wertepaare, die den äquidistanten Konzentrationen 20, 30 ... 90% Schwefelsäure entsprechen²²⁾. Die Standardabweichung für die nach (2) berechneten H_O -Werte beträgt $s = \pm 0,042$. Auf die Genauigkeit der in dieser Arbeit ohnehin nur auf die erste Stelle nach dem Komma angegebenen experimentellen "pK"-Werte hat demzufolge die Streuung um die Regression bei der Umrechnung von J_O -Werten in H_O -Werte keinen Einfluss.

Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Theorie (vgl. Kap. 3) sollen nun die experimentell bestimmten Dissoziationskonstanten der Pseudobasen theoretisch gedeutet werden. Obschon die experimentellen Werte sich zum Teil nur ungenau bestimmen lassen, kann dennoch eine gute Korrelation erwartet werden, da diese sich auf einen sehr weit gesteckten Bereich von "pK"-Differenzen stützt ($- 7,0 < \text{"pK"} < + 5,0$), so dass auch grössere absolute Fehler in diesen Differenzen nicht ins Gewicht fallen.

Die Kationen I bis VII haben die Eigenschaften gemeinsam, dass in ihnen sämt-

18) F. H. Westheimer & M. S. Karasch, J. Amer. chem. Soc. 68, 1871 (1946).

19) L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York 1940, Seite 251.

20a) A. M. Lowen, M. A. Murray & G. Williams, J. chem. Soc. 1950, 3318

A. M. Murray & G. Williams, J. chem. Soc. 1950, 3322

20b) V. Gold & B. M. V. Hawes, J. chem. Soc. 1951, 2102.

21) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski & A. Schriesheim, J. Amer. chem. Soc. 77, 3044 (1955).

22) Die hier verwendeten Werte wurden der folgenden zusammenfassenden Arbeit entnommen: M. A. Paul & F. A. Long, Chem. Rev. 57, 1 (1957).

liche am π -Elektronensystem beteiligten Kohlenstoff- $2p_z$ -AO's (χ_r) einen peripheren Ring bilden, der durch zusätzliche Querbindungen überbrückt ist. Diese Ähnlichkeit in der Topologie der Verbindungen ist Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit mittels der LCAO-MO-Theorie in erster Näherung berechneten Werte, so z. B. hier der Dissoziationskonstanten. Zudem erlaubt uns diese Eigenschaft, auf einfachem Weg Näherungen für die Eigenwerte der Kationen zu berechnen, indem man die dem ungestörten Perimeter-Ring zugeordneten Eigenwerte für die durch die Querbindungen hervorgerufenen Störungen korrigiert.

Weiterhin zeichnen sich die zu behandelnden Gleichgewichte (vgl. Fig. 2) dadurch aus, dass sich im Prinzip in allen Fällen - mit Ausnahme des Kations I - mehrere strukturell verschiedene Pseudobasen aus einem Kation bilden können und sowohl mit ihm als auch untereinander im Gleichgewicht stehen. Die Berechnungen wurden nur für jene Pseudobasen ausgeführt, die aus theoretischen Gründen als die stabileren der formell möglichen Isomeren zu betrachten sind. Diese lassen sich z. B. mittels einfacher Resonanzbetrachtungen oder auf Grund der berechneten Elektronendichten q_r (vgl. Fig. 13 bis 19) eindeutig bestimmen. Die in Frage kommenden Pseudobasen sind in Fig. 2 angegeben.

Ein theoretisch ableitbares Mass für die zu erwartende Basizität einer Pseudobase ist jene Atomlokalisierungsenergie, die den Gewinn an Delokalisierungsenergie beim Uebergang von der Pseudobase zum Kation darstellt. Wären der Entropie-Term und der Einfluss der Solvatation auf das Gleichgewicht für alle Kationen und ihre konjugaten Pseudobasen die gleichen, so würden sich die relativen Unterschiede in der Aenderung der freien Enthalpie dieser Gleichgewichte einzig durch die verschiedene Grösse der Atomlokalisierungsenergien A_r^\oplus (vgl. Abschnitt 3.6) unterscheiden, da ja die Neubildung einer C-O-Bindung und die dazu notwendige Rehybridisierung am angegriffenen Kohlenstoffatom wohl für alle Kationen und unabhängig von der Stellung der Hydroxyl-Gruppe in der Pseudobase als gleich angenommen werden darf. Aus diesem Grund ist (unter den genannten Voraussetzungen) eine lineare Korrelation zwischen den Grössen A_r^\oplus für die stabilsten Pseudobasen, die sich aus dem entsprechenden Kation bilden können (in der Folge als A_{opt}^\oplus , d. h. optimale Lokalisierungsenergie bezeichnet), und den "pK"-Werten der Kationen zu erwarten.

Um einen Vergleich der nach verschiedenen Methoden gemessenen, für die Azidität der Kationen charakteristischen Grösse, zuermöglichen, wurden die pK_R^\oplus -Werte²¹⁾ der Kationen III, IV und VII, die sich auf eine J_O -Skala beziehen, mittels der Beziehung (2) auf die entsprechenden H_O -Werte umgerechnet. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten "pK"-Werte sind identisch mit den H_O -Werten, bei denen die betreffenden Kationen mit ihren konjugaten Pseudobasen im Verhältnis 1 : 1 im Gleich-

gewicht stehen. (Betreffend die Tatsache, dass ein Kation unter Umständen mit einem Gemisch isomerer Pseudobasen im Gleichgewicht stehen kann, vgl. die Diskussion in einer früheren Arbeit²³⁾.) Die "pK"-Werte haben keine definierte thermodynamische Bedeutung und sind entsprechend mit Gänsefüßchen gekennzeichnet.

Dass H_0 eher denn das den Gleichgewichten in Fig. 2 adäquatere J_0 als Referenzbasis genommen wurde, hat seinen Grund darin, dass J_0 für die Medien, in denen das Gleichgewicht für die Kationen II, V und VI gemessen wurde, nicht bekannt ist, und dass auch für diese Werte eine Korrelation von J_0 und H_0 (d.h. eine Ausdehnung der Formel (2) auf positive Werte von J_0 und H_0) noch aussteht. Auf diese Weise enthält die Korrelation zwischen den mit "pK" bezeichneten scheinbaren Aziditätskonstanten und den entsprechenden Lokalisierungsenergien noch ein Glied, welches implizite die Aktivität des Wassers berücksichtigt. Dieses Glied scheint aber im wesentlichen eine lineare Funktion von H_0 zu sein, welche die Korrelation zwischen "pK" und A_{opt}^{\oplus} nicht beeinträchtigt.

1.4 UV-Absorptions-Spektren

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die beobachteten UV-Absorptions-Spektren der Kationen I bis VII theoretisch zu deuten, d.h. die einzelnen beobachteten Banden wenn möglich den Energie-Uebergängen zuzuordnen, die auf Grund des in Kap. 3 verwendeten LCAO-MO-Modells für diese Kationen berechnet wurden.

Als Grundlage für die Klassifikation der Spektren der Tropylium-Kationen sei hier auf die von J. R. Platt²⁴⁾²⁵⁾ vorgeschlagene Nomenklatur eingegangen. Die dort beschriebene Klassifikationsmethode stützt sich auf das "free electron"-Modell. Wie die benzenoiden katakondensierten Kohlenwasserstoffe ($C_{4N+2}H_{2N+4}$) besitzen die Tropylium-Kationen ($C_{4N+3}H_{2N+5}^{\oplus}$) die Eigenschaft, dass (wie bereits im Abschnitt 1.3 erwähnt) kein C-Atom mehr als zwei Ringen angehört und dass somit sämtliche $2p_z$ -AO's an der Peripherie des Konjugationssystems liegen. Diese Eigenschaft erlaubt es, die Energie-Niveaus eines freien Elektrons, das sich auf einem sozusagen "eindimensionalen" Ring konstanten Potentials bewegt, als eine erste Näherung für die Energien der LCAO-MO's zu betrachten. Diese "free electron"-Orbitals werden zur Definition der Elektronenzustände wie folgt benützt:

23) W. H. Schaeppi, R. W. Schmid, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, *Helv.* 38, 1874 (1955).

24) J. R. Platt, *J. chem. Phys.* 17, 484 (1949).

25) Betr. andere Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Deutung von UV-Absorptions-Spektren vgl. Literaturangaben in²⁴⁾ und in: H. B. Klevens & J. R. Platt, *J. chem. Phys.* 17, 470 (1949).

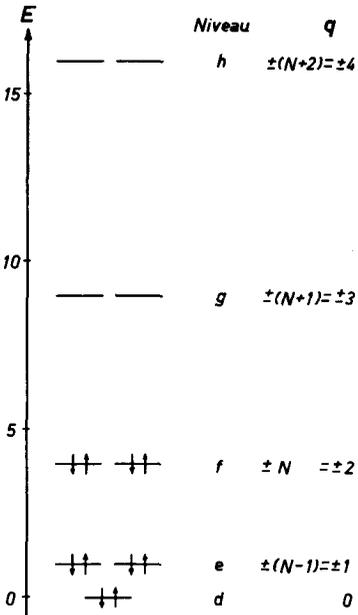


Fig. 3 Termschema der "free electron"-Orbitals eines Ringes. In Analogie zum Benzotropylium-Kation wurden 10 Elektronen eingezeichnet und die Nomenklatur nach J.R.Platt²⁴⁾ entsprechend angegeben. (Der Massstab für die Energie ist willkürlich gewählt.)

Fig. 3 zeigt das Termschema der "free electron"-Orbitals am Beispiel des Perimeter-Ringes für das Benzotropylium-Kation ($N = 2$), welches 10 Elektronen enthält. Die Niveaus q sind alle zweifach entartet, mit Ausnahme des untersten mit der Bahnquantenzahl $q = 0$. Die Bahnquantenzahl q bestimmt die Anzahl der Knoten der Eigenfunktion entlang dem Perimeter. Den $(4N+3)$ $2p_z$ -AO's der Tropylium-Kationen kommen $2(2N+1)$ Elektronen zu. Diese $2(2N+1)$ Elektronen besetzen entsprechend dem Aufbauprinzip alle Niveaus bis und mit dem N -ten. Die 4 Elektronen auf diesem obersten, besetzten Niveau werden f-Elektronen genannt und haben die Bahnquantenzahl $q = N$. Diejenigen auf dem nächsttieferen Niveau heissen e-Elektronen ($q = N-1$) und so weiter. Das unterste unbesetzte Niveau ist das g-Niveau ($q = N+1$) und entsprechend werden die weiteren, höher gelegenen Niveaus mit h, i... bezeichnet (vgl. Fig. 3). Da bei der Lichtabsorption im sichtbaren und nahen ultravioletten Gebiet nur die Elektronen der obersten drei besetzten Niveaus unseres Modells beteiligt sind, ist mit der obigen Bezeichnung eine gemeinsame Nomenklatur für verschiedene π -Elektronen-Systeme gegeben.

Im Grundzustand ist für alle kata-kondensierten Ringsysteme, die eine abgeschlossene Elektronenschale haben, der Gesamtdrehimpuls der π -Elektronen $Q = 0$, da jedem Elektron mit der Bahnquantenzahl q ein solches mit der Bahnquantenzahl $-q$ zugeordnet ist. Wird nun ein Elektron aus dem Niveau i in das Niveau j promoviert, so setzt sich der Betrag $|Q|$ der resultierenden Total-Bahnquantenzahl nach dem Uebergang aus den

Beträgen $|q|$ der Bahnquantenzahlen der entsprechenden Niveaus zusammen, wobei diese addiert bzw. subtrahiert werden müssen, je nachdem ob das Elektron beim Uebergang seinen Umlaufssinn beibehält bzw. ändert. Es ist leicht einzusehen, dass als Q-Werte nur die folgenden in Frage kommen können, wobei die entsprechenden Zustände mit Grossbuchstaben bezeichnet werden:

$$\begin{array}{cccccccc} \text{Q} = & & 0 & 1 & 2 & \dots & 2N & 2N+1 & 2N+2 & \dots \\ \text{Zustände:} & \text{A} & \text{B} & \text{C} & \dots & & \text{K} & \text{L} & \text{M} & \dots \end{array}$$

Ein Uebergang eines f-Elektrons zum g-Niveau wird Elektronenzustände mit Total-Bahnquantenzahlen $Q = \pm(N+1) \pm N = \pm 1$ bzw. $\pm (2N+1)$, also je 2 B- bzw. L-Zustände ergeben. Wird die Entartung der Niveaus durch eine Störung aufgehoben, so spalten die 4 Zustände zu B_a , B_b , L_a und L_b auf (auf die Diskussion von Triplett-Zuständen, die durch gleichzeitige Aenderung der Spin-Quantenzahl beim Elektronenübergang entstehen, soll hier verzichtet werden). Die Bezeichnungen a und b deuten auf die Polarisierungs-Richtung der Elektronenübergänge hin.

Mit Hilfe dieser Nomenklatur wurden von J. R. Platt und Mitarbeitern²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾ die Spektren einer Reihe von Kohlenwasserstoffen rein empirisch durch Vergleich der Bandencharaktere und unter Verwendung experimentell bestimmter Polarisations-Richtungen der Elektronenübergänge klassifiziert. In einer weiteren Arbeit²⁷⁾ wurden dann LCAO-MO-Uebergangsenergien in die Diskussion einbezogen und auch die Effekte der "configuration interaction" und "electron interaction" empirisch diskutiert.

Zur Diskussion der Zuordnung der Banden, d. h. zur Klassifikation, der Tropylium-Kationen-Spektren, werden in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich theoretische Daten, nämlich die Uebergangsenergien und die Uebergangsintegrale verwendet, wobei letztere auch die Polarisations-Richtung bestimmen. Sie wurden alle aus den Resultaten der LCAO-MO-Berechnungen abgeleitet. Für eine empirische Diskussion der Kationen-Spektren, die derjenigen der Kohlenwasserstoff-Spektren²⁵⁾ analog wäre, stehen jedoch nicht genügend experimentelle Daten zur Verfügung. So fehlen zum Beispiel für die meisten Kationen Spektren von Derivaten.

Nach der Bohr'schen Relation (3) ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ eines Elektronenüberganges seiner Uebergangsenergie ΔE proportional.

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h \cdot c} \quad (3)$$

26) D. E. Mann, J. R. Platt & H. B. Klevens, J. chem. Phys. 17, 481 (1949).
 27) J. R. Platt, J. chem. Phys. 18, 1168 (1950).

Allerdings geben die mittels der LCAO-MO-Theorie berechneten ΔE -Werte nur Voraussagen für den Schwerpunkt zwischen Singlett- und Triplett-Zustand. In Unkenntnis der Grösse der Resonanzabstossung zwischen den beiden wurden die berechneten ΔE -Werte durch geeignete Wahl eines Proportionalitätsfaktors zwischen ΔE und $\bar{\nu}$ direkt mit den Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der Singletts korreliert.

Die Intensität eines Uebergangs ist dem Quadrat seines Uebergangintegrals Q^2 proportional²⁸⁾. Es gilt die Formel (4).

$$f = 1,08 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{\nu} \cdot Q^2 \cdot G \quad (4)$$

$\bar{\nu}$ Wellenzahl der Bande, die dem Uebergang entspricht

G 1 für nicht entartete Zustände

2 für entartete Zustände

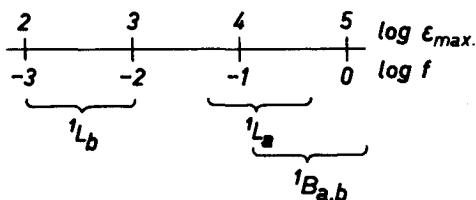
f Oszillatorstärke des Ueberganges

f lässt sich andererseits aus der experimentell bestimmten Absorptionsbande, die dem Uebergang entspricht, bestimmen:

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \bar{\nu} \cdot \epsilon \cdot d\bar{\nu} \quad (5)$$

Die Integration ist über die ganze Bandenfläche auszudehnen.

Nach J. R. Platt²⁷⁾ haben die häufigsten Elektronenzustände durchschnittlich die folgenden Oszillatorenstärken, die unter der Annahme konstanter Halbwertsbreiten der Banden den Extinktionskoeffizienten ϵ am Absorptionsmaximum proportional sind.



28) Die entsprechende Theorie ist beschrieben in:

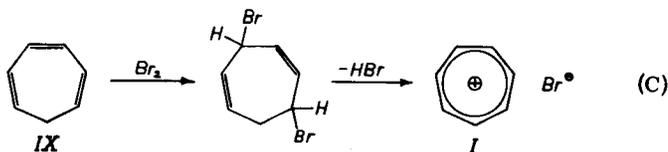
L. Pauling & E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, New York & London 1935.

2 EXPERIMENTELLE RESULTATE

In diesem Kapitel sollen für jedes Kation die Darstellung und die physikalischen Grössen (Absorptionsspektren, "pK"), sowie die damit im Zusammenhang stehenden Eigenschaften verwandter Verbindungen (z.B. Spektrum und Carbonylfrequenz der Tropon) kurz beschrieben werden. Die UV-Absorptionsspektren sind dargestellt in Fig. 4 bis Fig. 12 auf den Seiten 30 - 37. Ferner wurden die physikalischen Grössen in tabellarischer Form zusammengefasst (Tabellen 1 - 3 auf den Seiten 38/39).

2.1 Tropylium-Kation I

W. v. E. Doering & L. H. Knox⁹⁾ erhielten das Tropyliumbromid durch Bromierung von Tropyliciden IX und anschliessende Bromwasserstoff-Abspaltung (Reaktionsschema (C)).



Diese Reaktionsfolge wurde bereits von G. Merling²⁹⁾ durchgeführt, ohne dass die sich bildenden Tropyliumbromid-Kristalle als solche erkannt werden konnten.

Spektrum: Fig. 4 zeigt das Spektrum von Tropylium-perchlorat, gelöst in konz. Schwefelsäure³⁰⁾. Es stimmt mit den von W. v. E. Doering & L. H. Knox⁹⁾ gemachten Angaben hinsichtlich der Wellenlängen überein.

Basizität: Diese wurde nach einem nicht näher beschriebenen Verfahren potentiometrisch bestimmt⁹⁾, wobei der Wert "pK" = + 4,7 erhalten wurde.

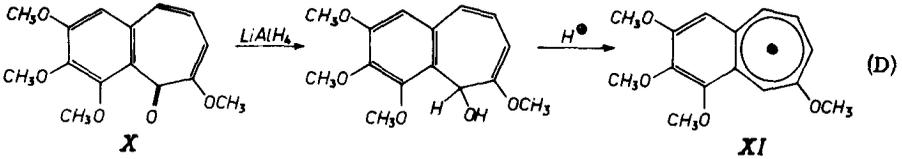
Tropon: Für das Tropon Ib fanden W. v. E. Doering & F. L. Detert^{15b)} im Gebiet der Carbonylfrequenz Banden bei $\bar{\nu} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ und 1582 cm^{-1} .

2.2 Benzotropylium-Kation II

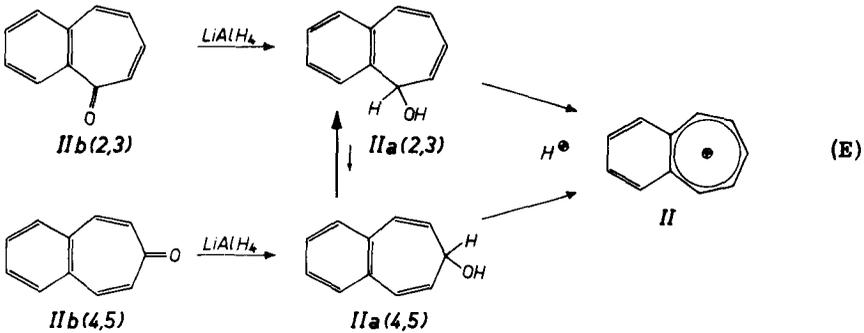
Die Bildung eines substituierten Benzotropylium-Kations wurde erstmals bei der Reduktion von Purpurogallin-tetramethyläther X vermutet^{17b)} (Reaktionsschema (D)).

29) G. Merling, Ber. 24, 3108 (1891).

30) Herrn Prof. Dreiding, chem. Inst. der Univ. Zürich, sei an dieser Stelle für die Ueberlassung des Spektrums bestens gedankt.



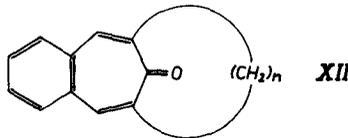
Das Reduktionsprodukt löste sich in verd. Mineralsäuren mit tieferer Farbe. Später wurde das in dieser Lösung vorliegende Kation XI durch seine Salze als solches identifiziert²³⁾. Gleichzeitig gelang es dann³¹⁾ (vgl. auch^{17b)}, durch Reduktion des 2,3-Benztropone IIb(2,3) mit Lithium-Aluminium-Hydrid und Lösung des entstandenen Benztropols IIa(2,3) in starken Säuren Salze des unsubstituierten Benztropylum-Kations darzustellen. (Die Reduktion des erstmals von J. Thiele & E. Weitz³²⁾ hergestellten 4,5-Benztropone IIb(4,5) führte auf der Tropolstufe zu keinen eindeutigen Produkten und es zeigte sich später, dass das dabei entstehende 4,5-Benztropol IIa(4,5) zum Teil spontan in das 2,3-Benztropol IIa(2,3) umlagert; aus beiden Verbindungen entsteht aber das gleiche Kation II, vgl. Reaktionsschema (E).)



Spektrum: Fig. 5 zeigt das Spektrum des Kations II, aufgenommen an einer Lösung des Benztropols IIa(2,3) in 60% Schwefelsäure³¹⁾.

Basizität: Diese wurde nach einer früher beschriebenen Methode potentiometrisch bestimmt^{10b)}, wobei der Wert "pK" = + 1,7 erhalten wurde.

Tropon: Die Frage nach der Carbonylfrequenz der Benztropone wurde am Beispiel der 2,7-Polymethylen-4,5-Benztropone XII diskutiert³³⁾.



31) H. H. Rennhard, Diss. ETH, Zürich 1955.

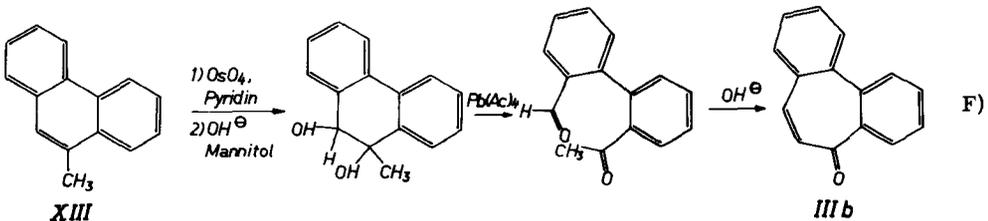
32) J. Thiele & E. Weitz, Ann. 377, 1 (1910).

Da eine sichere Zuteilung der beobachteten Banden zu bestimmten Gruppenschwingungen auch auf Grund dieser Diskussion nicht möglich war, werden in der vorliegenden Arbeit jeweils beide im Bereich der C=O - Schwingungsfrequenz auftretenden Banden angeführt.

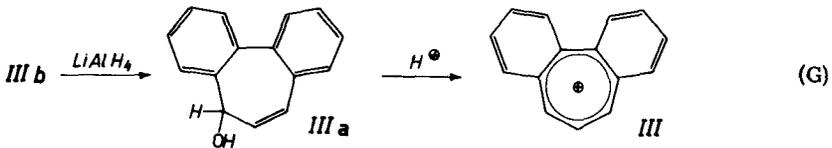
Für 2,3-Benzotropin gibt jene Arbeit³³⁾ die IR-Frequenzen 1644 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} , für 4,5-Benzotropin 1633 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} .

2.3 1,2;3,4-Dibenzotropylum-Kation III

Im Laufe von Arbeiten über Colchicin wurde von J. W. Cook, G. T. Dickson & J. D. Loudon^{34a)} das 2,3;4,5-Dibenzotropin IIIb dargestellt. Später gelang es dann J. W. Cook, J. Jack & J. D. Loudon^{34b)}, diese Verbindung auf einem einfachen Weg, ausgehend von Methylphenanthren XIII, darzustellen (Reaktionsschema (F)).



In der vorliegenden Arbeit wurde das Dibenzotropin IIIb auf dem oben beschriebenen Wege^{34b)} erhalten und anschliessend mit Lithium-Aluminium-Hydrid zum 2,3;4,5-Dibenzotropol IIIa reduziert (vgl. Abschnitt 5.3). Stark saure Lösungen des Tropols IIIa zeigen die tiefgelbe bis orange Farbe des Kations III (Reaktionsschema (G)).



Spektrum: Fig. 6 zeigt das Spektrum des Kations III, aufgenommen an einer Lösung der Pseudobase IIIa in konz. Schwefelsäure.

Basizität: Zur Bestimmung des "pK"-Wertes wurde die Methode von N. C. Deno, J. J. Jaruzelski & A. Schriesheim²¹⁾ folgendermassen abgeändert:

33) Else Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser & E. Heilbronner, *Helv.* **36**, 786 (1959).

34a) J. W. Cook, G. T. Dickson & J. D. Loudon, *J. chem. Soc.* 1947, 746.

34b) J. W. Cook, J. Jack & J. D. Loudon et al., *J. chem. Soc.* 1951, 1397.

Eine Stammlösung der Pseudobase IIIa in konz. Schwefelsäure wurde in solcher Konzentration hergestellt, dass sich nach fünffacher Verdünnung eine Lösung mit gut messbarer optischer Dichte ergab. Von dieser Stammlösung wurden je 2 ml in verschiedene 10 ml - Messkolben pipettiert. In diese wurden aus einer Mikrobürette bestimmte, von Messkolben zu Messkolben wachsende Mengen Wasser zugefügt und dann die Kolben mit konz. Schwefelsäure aufgefüllt. Nach erfolgtem Temperaturnausgleich wurde für jede Lösung die optische Dichte an der Stelle des langwelligsten Absorptionsmaximums des Dibenzropylium-Kations ($\lambda_{\text{max.}} = 457 \text{ m}\mu$) gemessen. Für jede Lösung wurde aus den zugefügten Mengen Wasser die Schwefelsäure-Konzentration berechnet. Setzte man die optische Dichte der Pseudobasenlösung in konz. Schwefelsäure, d.h. der ohne Beigabe von Wasser fünffach verdünnten Stammlösung, gleich $D_{\text{max.}}$ (100 % Dibenzropylium-Kation), so sank die optische Dichte auf $1/2 D_{\text{max.}}$ bei einer Schwefelsäure-Konzentration, die sich in folgenden Grenzen hielt:

$$62,2 \% / 64,0 \% / 66,4 \% ,$$

mit dem in der Mitte angegebenen, wahrscheinlichsten Wert. Daraus liessen sich nach N. C. Deno, J. J. Jaruzelski & A. Schriesheim²¹⁾ die folgenden J_0 -Werte interpolieren:

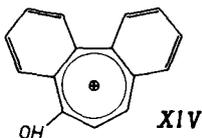
$$- 5,46 / - 5,83 / - 6,26 .$$

Aus diesen berechnete man nach der Beziehung (2) H_0 -Werte wie folgt:

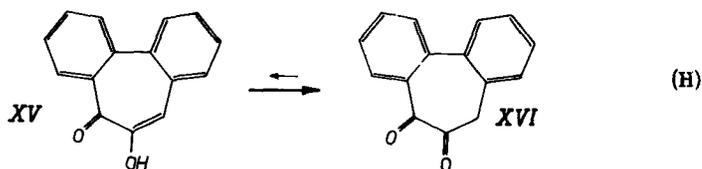
$$- 2,77 / - 2,94 / - 3,15 .$$

Auf Grund dieser Resultate wird für das Kation III der Wert "pK" = - 2,9 ($\pm 0,3$) angegeben.

Tropon: Das IR-Spektrum von IIIb (Fig. 31) zeigt Banden bei 1645 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} . In Fig. 11 sind die UV-Spektren von IIIb in Feinsprit und konz. Schwefelsäure dargestellt. Die Aehnlichkeit des letzteren mit dem Spektrum von III steht in Uebereinstimmung mit der Annahme, dass es sich dabei um das Oxytropylium-Kation XIV handelt.



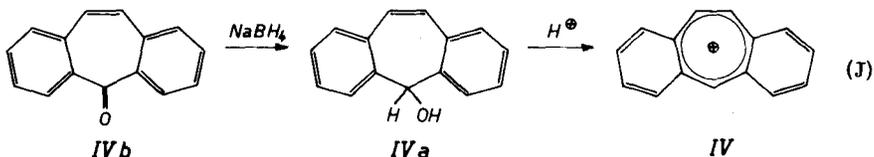
Tropolon: Die Synthese des 2,3;4,5-Dibenztropolons XV wurde von T. Sakan & M. Nakasaki³⁵⁾ beschrieben. Diese erwähnen, dass die Diketoform XVI im Tautomerie-Gleichgewicht (H) stark bevorzugt ist.



Dies ist ein Hinweis darauf, dass in diesem Fall das Tropolon XV trotz der Möglichkeit zur Ausbildung eines durchkonjugierten Siebenringes keine zusätzliche Stabilität relativ zu XVI aufweist (vgl. auch Abschnitt 4.1.1).

2.4 1,2;4,5-Dibenztroplium-Kation IV

Nachdem das 2,3;6,7-Dibenztropon IVb zuerst von drei verschiedenen Arbeitsgruppen fast gleichzeitig dargestellt worden war³⁶⁾ (W. Treibs & H. J. Klinkhammer^{36b)} erwähnen auch, dass das Dibenztropon IVb in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe in Lösung geht), stellte G. Berti¹¹⁾ diese Verbindung auf einfacherem Weg her, reduzierte sie mit Natrium-Bor-Hydrid zum Tropol IVa und erhielt durch Lösen desselben in konz. Schwefelsäure das Kation IV (Reaktionsschema (J)).



Spektrum: Fig. 7 zeigt das Spektrum des Kations IV, aufgenommen an einer Lösung der Pseudobase IVa in konz. Schwefelsäure¹¹⁾.

Basizität: Der von G. Berti¹¹⁾ nach der früher erwähnten Methode²¹⁾ erhaltene pK_R^\oplus - Wert von -3,7 wurde nach der Beziehung (2) in den Wert "pK" = -1,9 umgerechnet.

Tropon: Die Carbonylfrequenz des Dibenztropons IVb beträgt $\nu_{CO} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ^{36c)}, was der Frequenz eines gewöhnlichen Diarylketons entspricht. Es zeigt sich, dass die prinzipielle Möglichkeit einer Konjugation über den Sieben-

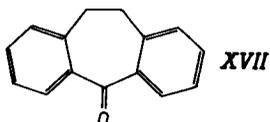
35) T. Sakan & M. Nakasaki, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. 1, 23 (1950); C.A. 46, 5036b (1952).

36a) A. C. Cope & S. W. Fenton, J. Amer. chem. Soc. 73, 1673 (1951).

b) W. Treibs & H. J. Klinkhammer, Ber. 84, 671 (1951).

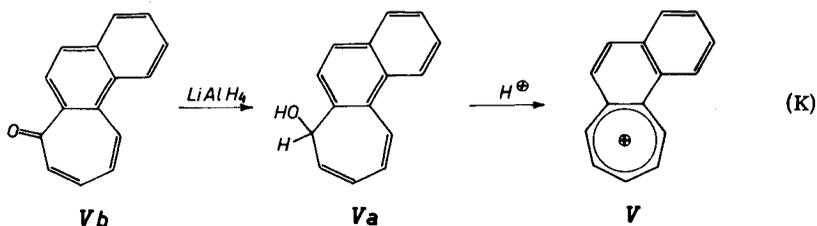
c) E. D. Bergmann et al., Bull. Soc. chim. 1951, 684.

ring nicht oder nur in geringem Masse benützt wird, so dass keine zusätzliche Polarisierung der C=O - Bindung eintritt, was durch die Tatsache bestätigt wird, dass das Keton XVII die gleiche Carbonylfrequenz $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ wie IVb aufweist.



2.5 (1', 2'-Naphtho-)tropylium-Kation V

S. A. Julia, Y. Bonnet & W. H. Schaepi³⁷⁾ beschrieben die Synthese des (1', 2'-Naphtho-)2, 3-tropons Vb und die Reduktion zum entsprechenden Tropol Va. Gestützt auf diese Arbeit wurde am hiesigen Laboratorium das (1', 2'-Naphtho-)2, 3-tropol Va hergestellt und das Kation V durch Lösen des Tropols in 60 % Schwefelsäure erhalten (Reaktionsschema (K)).



Spektrum: Fig. 8 zeigt das Spektrum des Kations V, aufgenommen an einer Lösung des Tropols Va in 60 % Schwefelsäure.

Basizität: Diese wurde potentiometrisch nach der früher beschriebenen Methode^{10b)} bestimmt, wobei der Wert "pK" = + 2, 2 erhalten wurde.

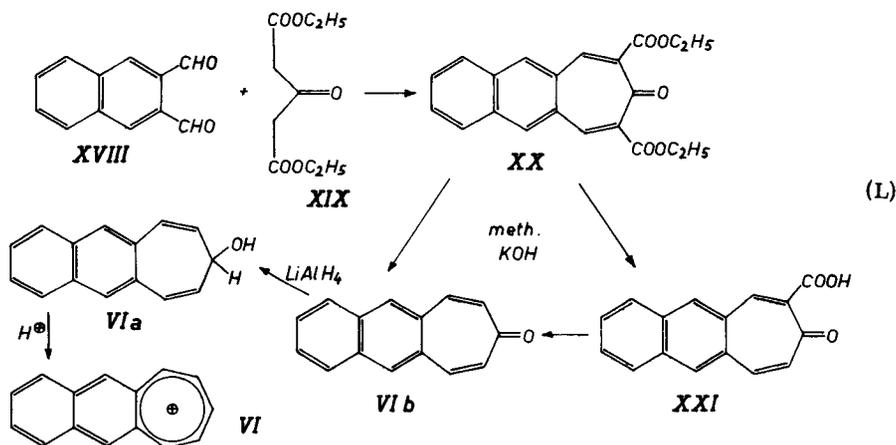
Tropon: Das IR-Spektrum von Vb zeigt im Gebiet der Carbonylschwingung Banden bei den Frequenzen $\tilde{\nu} = 1642 \text{ cm}^{-1}$ und 1590 cm^{-1} 38).

37) S. A. Julia, Y. Bonnet & W. H. Schaepi, C. r. heb. Séances Acad. Sci. 243, 1121 (1956).

38) S. A. Julia, Y. Bonnet & W. H. Schaepi, unveröffentlicht.

2.6 (2', 3'-Naphto-)tropylium-Kation VI

Nach Angaben von W. Ried & H. J. Schwenecke³⁹⁾ wurde das 2,7-Dicarb-
aethoxy-(2', 3'-Naphto-)4,5-tropon XX hergestellt. Durch Verseifung und Decarboxy-
lierung von XX in methanolischer Kalilauge konnte entweder über das 2-Carboxy-(2', 3'-
Naphto-)4,5-tropon XXI oder direkt (ohne Isolierung desselben) das (2', 3'-Naphto-)4,5-
tropon VIb gewonnen werden (vgl. Abschnitt 5.1). Dieses wurde durch Lithium-Alumi-
nium-Hydrid zum Naphtotropol VIa reduziert. Beim Unterschichten einer Aetherlösung
desselben mit konz. Schwefelsäure ging es mit blauer Farbe als Kation in der Schwefel-
säure in Lösung (vgl. Abschnitt 5.2) (Reaktionsschema (L)).



Spektrum: Fig. 9 zeigt das Spektrum des Kations VI, aufgenommen an einer Lösung
von Naphtotropol VIa in 70 % Schwefelsäure.

Basizität: Diese wurde nach einer früher beschriebenen Methode⁴⁰⁾ potentiometrisch
bestimmt:

Den Potentialen, welche den zur Hälfte neutralisierten Standardverbindungen p-Nitro-
anilin und p-Amino-azobenzol entsprechen, wurden die bekannten pK'-Werte²²⁾ 0,99
und 2,76 der konjugaten Säuren dieser Verbindungen zugeordnet, worauf mittels des
bei halbem Umsatz des Tropols VIa gemessenen Potentials der "pK"-Wert des Kation VI
linear extrapoliert wurde (vgl. hierzu^{10b)}):

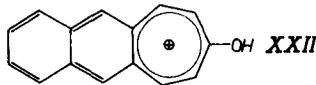
39) H. Ried & H. J. Schwenecke, Ber. 91, 566 (1958).

40) Doris Meuche, W. Simon & E. Heilbronner, Helv. 42, 452 (1959).

Verbindung	Potential in mV	"pK"
p-Amino-azobenzol	277	2,76
p-Nitro-anilin	155	0,99
(2', 3'-Naphto-)tropylium-Kation	112 ± 10	0,34 ± 0,2

Auf Grund dieser Resultate wird für das Kation ein Wert "pK" = +0,3 (± 0,2) angegeben. Dieser Wert liegt an der unteren Grenze derjenigen pK-Werte, die sich im System Eis-essig/Wasser durch Titration mit Perchlorsäure noch bestimmen lassen. Infolge der Nivellierungseigenschaften des verwendeten Lösungsmittelsystems lassen sich in diesem schwächere Pseudobasen nicht mehr erfassen. Im Falle der Pseudobase VIa konnte die Potentialstufe gerade noch erkannt werden.

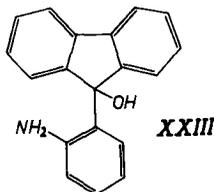
Tropon: Das IR-Spektrum von VIb (Fig. 30) zeigt im Gebiet der Carbonylbande Frequenzen bei: $\nu = 1634 \text{ cm}^{-1}$ und 1600 cm^{-1} . Fig. 12 zeigt die UV-Spektren des Naphtotropons VIb in Feinsprit und in konz. Schwefelsäure, in welcher das Tropon VIb wahrscheinlich in Form des Oxytropylium-Kations XXII vorliegt.



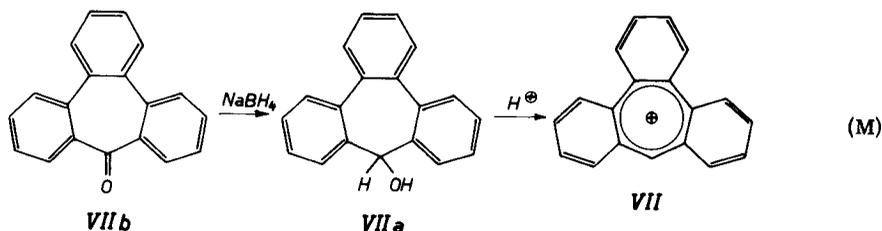
Wenn auch die Aehnlichkeit des Spektrums des letzteren mit demjenigen des Kations VI nicht so offensichtlich ist wie im Falle des Dibenztropons IIIb im Vergleich zum Kation III, so liefert doch die Betrachtung der Fig. 29, vor allem des Spektrums des Dimethyl-Naphtotropylium-Kations XXVIII, einen Hinweis darauf, wie sich durch Verschiebungen in der ziemlich komplizierten Bandenstruktur des Spektrums des Kations VI jenes des Oxy-Kations XXII ableiten lassen könnte.

2.7 Tribenztrophylium-Kation VII

M. Stiles & A. J. Libbey¹²⁾ erhielten das Tribenztropon VIIb als Produkt einer Umlagerung von 9-o-Aminophenyl-9-fluorenl XXIII.



Bei der Reduktion mit Natrium-Bor-Hydrid wurde das Tribenzotropol VIIa und durch Lösen desselben in konz. Schwefelsäure das Kation VII erhalten (Reaktionsschema (M)).



Spektrum: Fig. 10 zeigt das Spektrum des Kations VII, aufgenommen an einer Lösung der Pseudobase VIIa in konz. Schwefelsäure⁴¹⁾.

Basizität: Zur Bestimmung des $\text{pK}_{\text{R}^{\oplus}}$ -Wertes des Kations VII gingen die Autoren¹²⁾ ähnlich vor wie es im Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, konnten aber wegen der Unstabilität der Lösungen des Tribenzotropols VIIa in konz. Schwefelsäure nur eine grobe Schätzung von $\text{pK}_{\text{R}^{\oplus}} = \text{ca. } -15$ erhalten. Umgerechnet nach Beziehung (2) ergibt sich der Wert "pK" = ca. -7, 4.

Tropon: Für das Tribenzotropol VIIb wird eine Carbonylfrequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1668 \text{ cm}^{-1}$ angegeben¹²⁾, welche wiederum im Bereich derjenigen Schwingungsfrequenzen liegt, wie man sie für Diarylketone findet. Sie deutet darauf hin, dass im Tribenzotropol der Siebenring noch weniger als im 2,3;6,7-Dibenzotropol IVb zur Polarisierung der C=O - Bindung beiträgt.

2.8 Tabellen

In der Tabelle 1 sind die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ bzw. Wellenlängen λ , sowie die Extinktionskoeffizienten ϵ der Absorptionsmaxima der Kationen-Spektren (Fig. 4 bis 10) zusammengestellt. Die Nummerierung der Maxima ist willkürlich und soll keinerlei Aussage über die Zuteilung einzelner Banden in den Spektren verschiedener Kationen darstellen. Eine erste Klassifikation wurde nur insofern vorgenommen, als Maxima, die vermutlich der Feinstruktur eines einzelnen Elektronenüberganges zuzuordnen sind, unter derselben Nummer zusammengefasst wurden und Schultern, die voraussichtlich einen gesonderten Elektronenübergang repräsentieren, separat gezählt wurden, wobei die ungefähre Lage des Absorptionsmaximums in Klammern gesetzt ist. Die Werte der Tab. 1 wurden in Fig. 26 dazu verwendet, die Spektren in stark schema-

41) Herrn Prof. Stiles, Univ. of Michigan, sei an dieser Stelle für die Ueberlassung des Spektrums bestens gedankt.

tisierter Form zum besseren Vergleich mit der Theorie (vgl. Fig. 25) darzustellen: Die Lage der Striche im vertikalen Massstab gibt die Wellenzahl der Absorptionsmaxima an, ihre Länge den entsprechenden Extinktionskoeffizienten im Massstab ($\log \epsilon - 3$).

In den Tab. 2 und 3 sind die "pK"-Werte der Kationen I bis VII bzw. die Wellenzahlen der Banden im Carbonylgebiet der IR-Spektren für die Tropone Ib bis VIIb zusammengestellt, die in den Abschnitten 2.1 bis 2.7 einzeln erwähnt wurden.

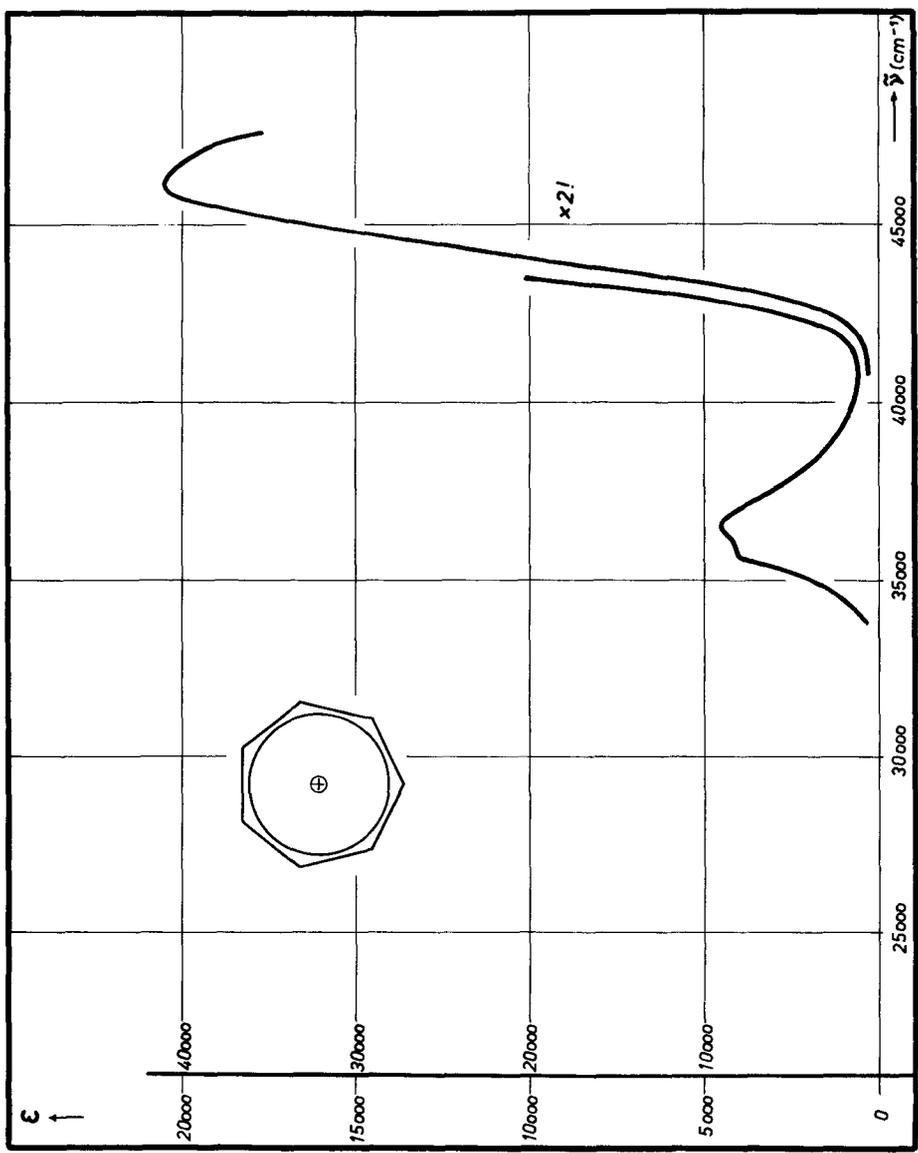


Fig. 4 UV-Spektrum des Tropylum-Kations I

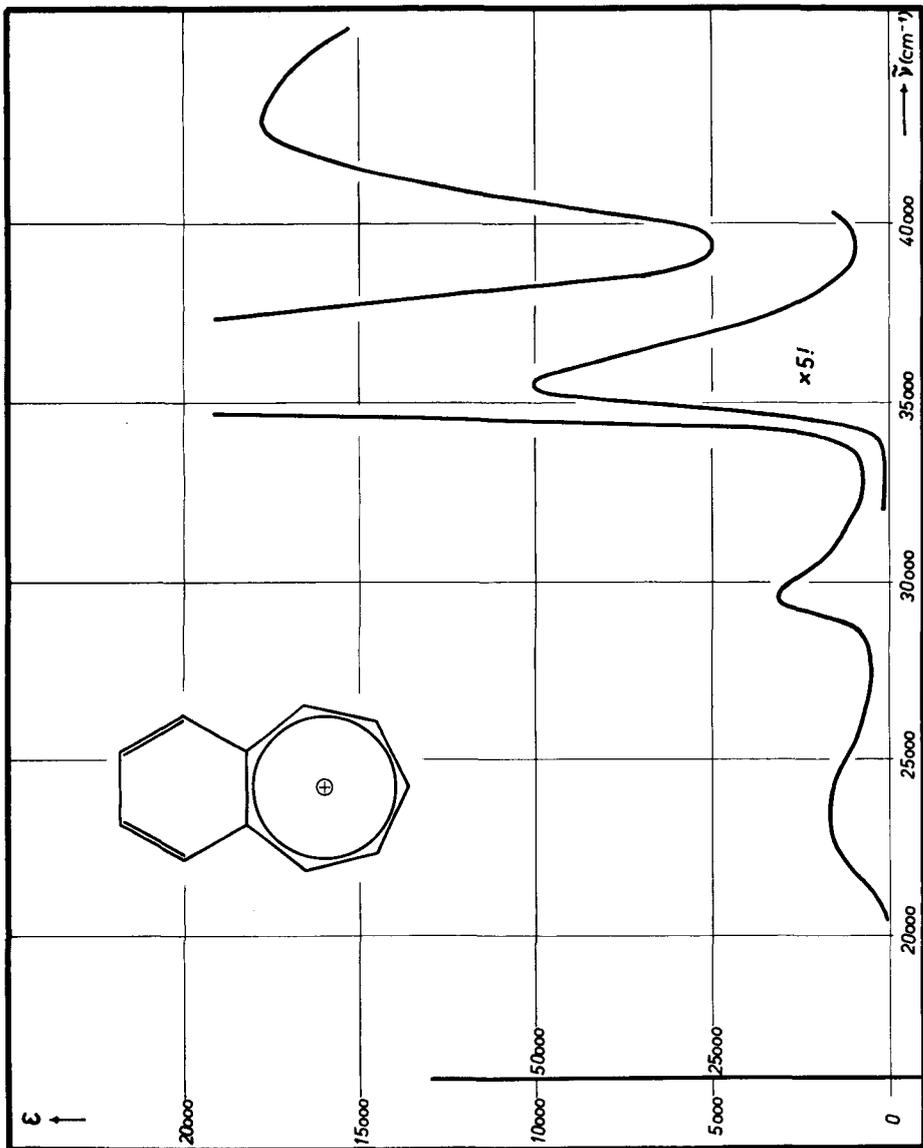


Fig. 5 UV-Spektrum des Benzotropylium-Kations II

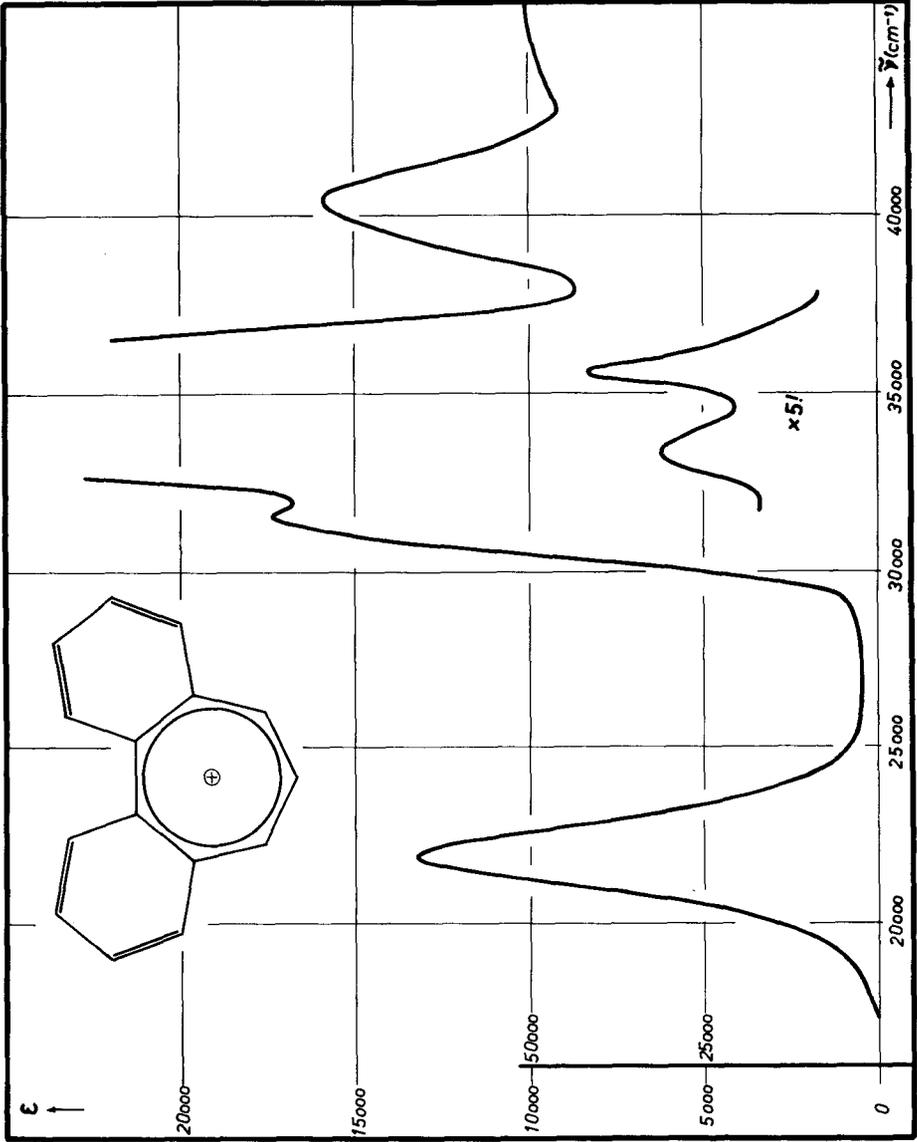


Fig. 6 UV-Spektrum des 1, 2; 3, 4-Dibenzotropylium-Kations III

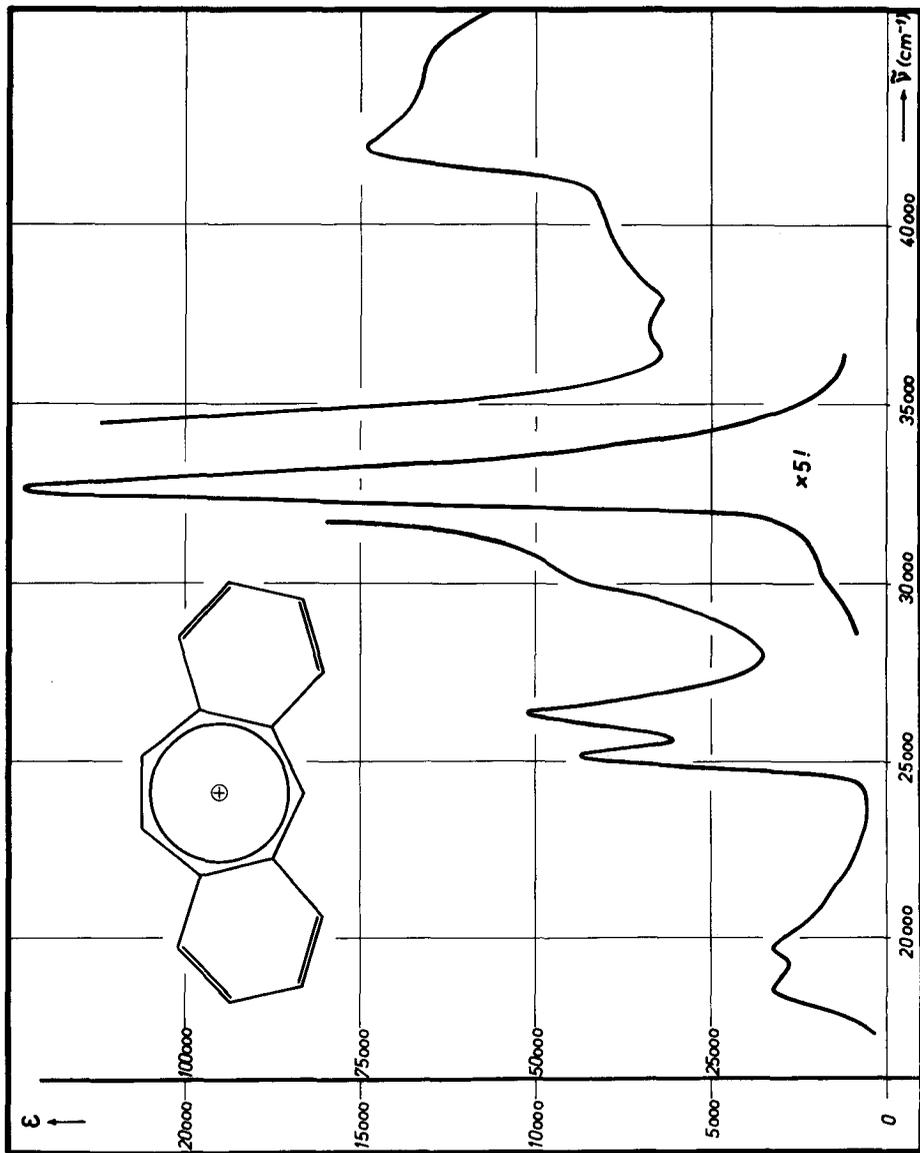


Fig. 7 UV-Spektrum des 1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kations IV

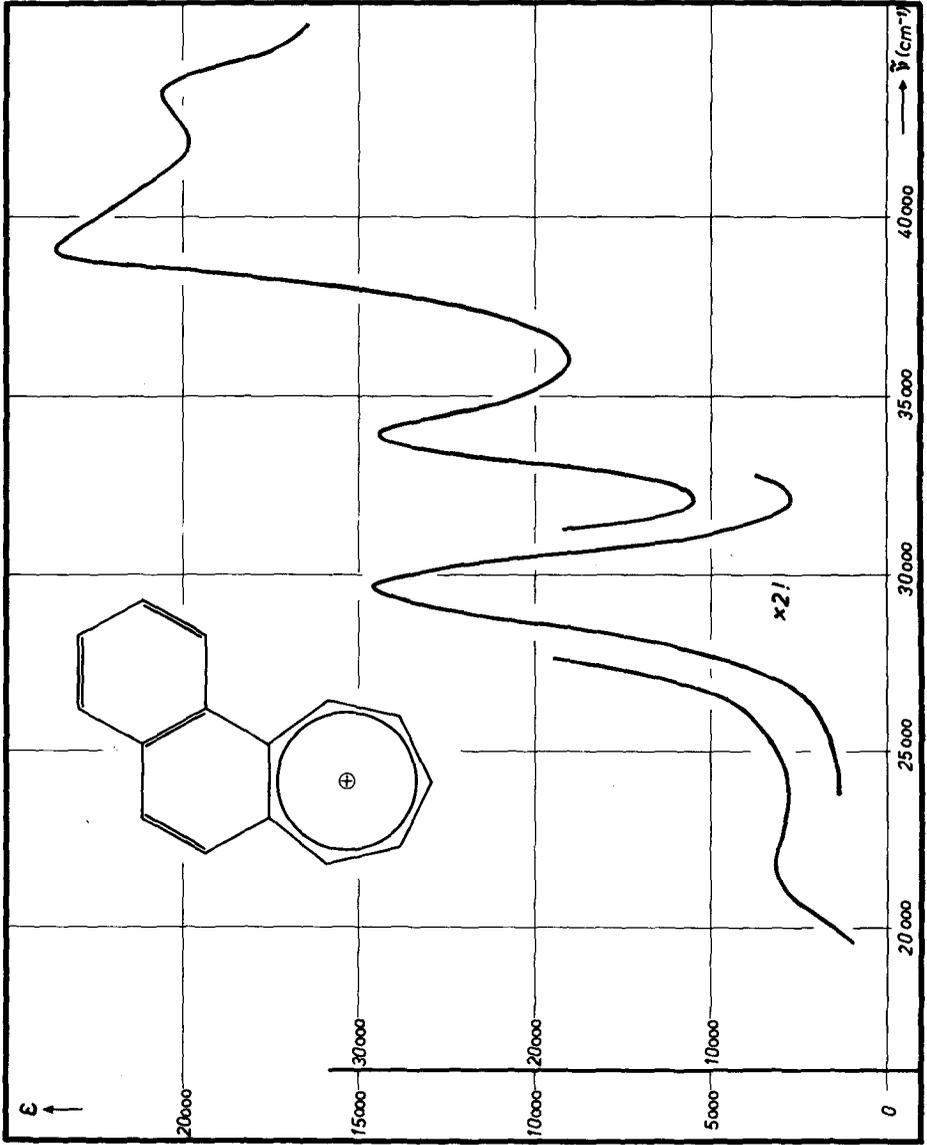


Fig. 8 UV-Spektrum des (1', 2'-Naphto-)tropylium-Kations V

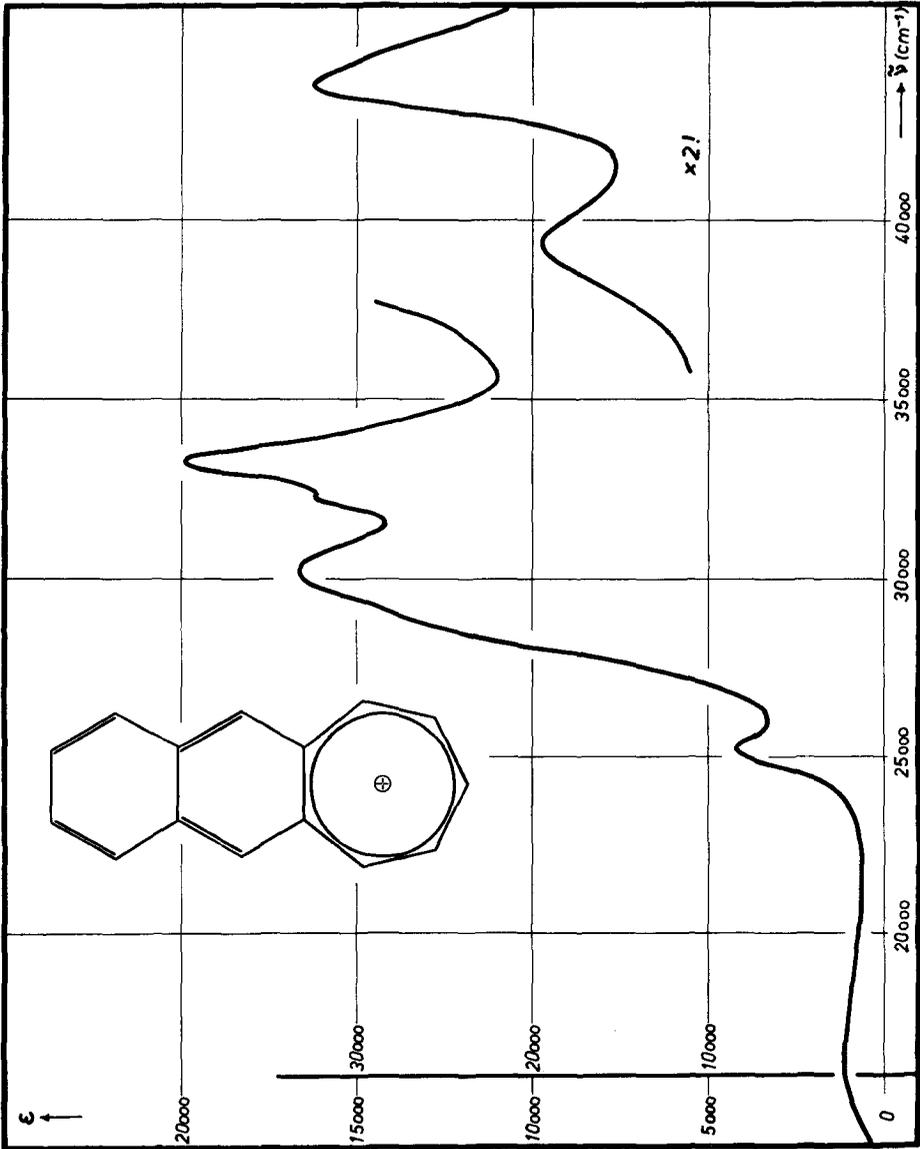


Fig. 9 UV-Spektrum des (2', 3'-Naphtho-)tropylium-Kations VI

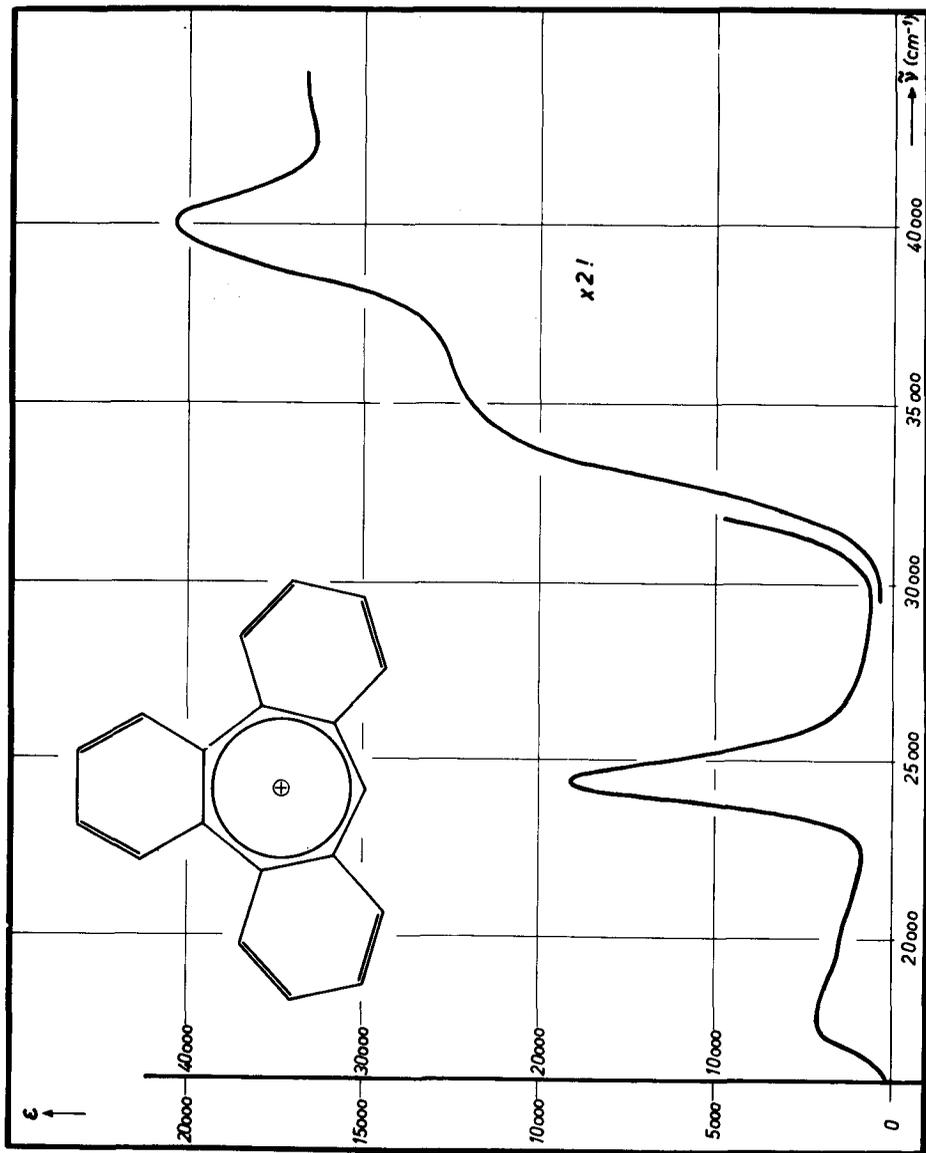


Fig. 10 UV-Spektrum des Tribenzpropylium-Kations VII

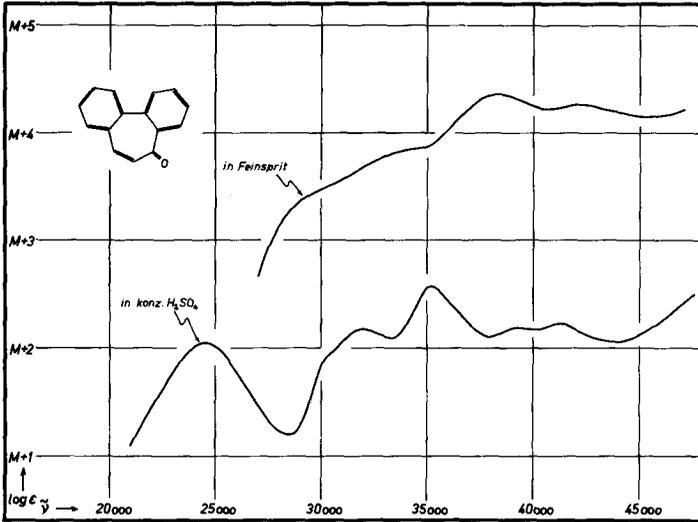


Fig. 11 UV-Spektren des 2,3,4,5-Dibenzotropons IIIb in Feinsprit ($M = 0$) und in konz. Schwefelsäure ($M = 2$)

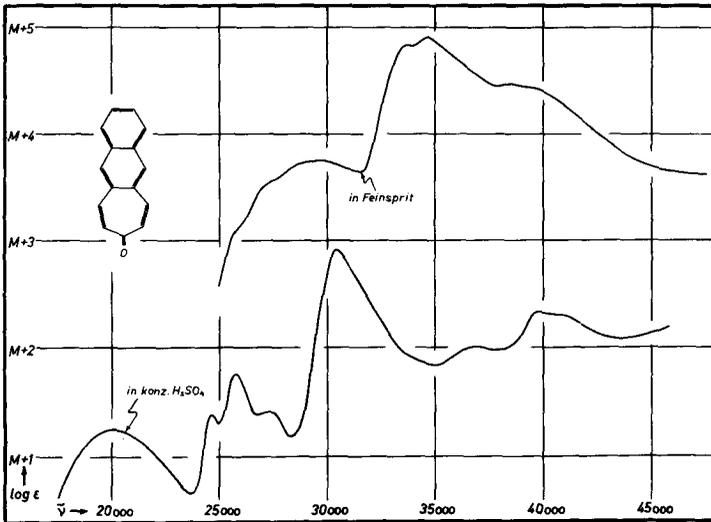


Fig. 12 UV-Spektren des (2',3'-Naphtho-) 4,5-tropons VIb in Feinsprit ($M = 0$) und in konz. Schwefelsäure ($M = 2$)

Tabelle 1 UV-Absorptions-Maxima

	1		2		3		4		5	
	∇/λ	$\epsilon/\log \epsilon$								
I	36'500	4'500	46'100	41'000						
	274	3.65	217	4.61						
II	23'500	1'650	29'600	3'150	35'500	50'000	42'800	17'800		
	425	3.25	338	3.50	282	4.70	234	4.25		
III	21'900	13'200	31'550	17'400	33'350	31'000	35'600	41'800	40'400	15'800
	457	4.12	317	4.24	300	4.49	281	4.62	248	4.20
IV	18'500	3'250	25'200	8'700						
	540	3.51	397	3.94	(30'200)	(9000)	32'650	123'000	42'200	14'800
V	19'700	3'250	26'400	10'200	(331)	(3.95)	306	5.09	237	4.17
	508	3.51	379	4.01						
VI	21'800	3'050	29'700	29'200	33'900	14'400	39'100	23'600		
	458	3.48	337	4.46	295	4.16	256	4.37		
VII	16'450	1'100	25'200	4'200	30'200	16'600	32'250	16'200	33'250	19'900
	608	3.04	397	3.62	331	4.22	310	4.21	301	4.30
VIII	17'850	2'100	(20'000)	(1'400)	24'400	9'100	(34'500)	(21'000)	40'000	40'700
	560	3.32	(500)	(3.15)	410	3.96	(290)	(4.32)	250	4.61

vgl. Fig. 26

Tabelle 2 "pK"-Werte der Kationen I bis VII

Kation	$pK_{R^{\oplus}}$	"pK"
I		+ 4, 7 ⁹⁾
II		+ 1, 7 ^{10b)}
III	- 5, 8	- 2, 9
IV	- 3, 7 ¹¹⁾	- 1, 9
V		+ 2, 2
VI		+ 0, 3
VII	- 15 ¹²⁾	- 7, 4

Tabelle 3 IR-Frequenzen der Tropone Ib bis VIIb

Tropon	Wellenzahlen $\tilde{\nu}$	
Ib ^{15b)}	1638	1582
IIb (2, 3) ³¹⁾ (4, 5) ³³⁾	1644	1610
	1633	1590
IIIb	1645	1595
IVb ^{36c)}	1660	--
Vb (2, 3) ³⁸⁾	1642	1590
VIb (4, 5)	1634	1600
VIIb ¹²⁾	1668	--

3 MO-Berechnungen

In diesem Kapitel sind jene theoretischen Werte in Tabellenform dargestellt, welche im Rahmen der LCAO-MO-Theorie in ihrer auf E. Hückel^{1a)} zurückgehenden Näherung berechnet wurden.

3.1 Eigenwerte und Koeffizienten der Kationen-Modelle

In den Tab. 4 bis 10 sind die Koeffizienten w_j der Energie-Eigenwerte E_j und die Koeffizienten c_{jr} der LCAO-MO ϕ_j aller bindenden und der untersten drei antibindenden Niveaus zusammengestellt.

$$E_j = \alpha - w_j \cdot \beta \qquad \phi_j = \sum_{r=0}^{n-1} c_{jr} \chi_r$$

- χ_r bedeuten die $2p_z$ -AO's, aus denen sich die LCAO-MO's aufbauen.
- j bezieht sich auf das Niveau (E_j ; ϕ_j)
- r bezeichnet die Stellung des AO im Molekül (r, s seien gebundene AO's). Die Nummerierung der AO's⁴²⁾ geht aus den Formelbildern der Fig. 1 hervor.

Die jeweils oberste Zeile der Tab. 4 bis 10 gibt die Bezeichnung der Niveaus nach der Nomenklatur von J. R. Platt²⁴⁾ wieder, wobei je 2, beim Perimeter-Ring-Modell entartete, Niveaus gleich bezeichnet sind. Die Zahlen der zweiten Zeile geben die Nummerierung der Niveaus, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird:

Da alle Moleküle ausser dem (1', 2'-Naphtho-)tropylium-Kation eine auf der Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieebene aufweisen (vgl. Fig. 21: y -Achse), wurde unterschieden zwischen Niveaus j , deren LCAO-MO ϕ_j bezüglich dieser Symmetrieebene symmetrisch sind ($j = 0$ bis $\frac{n-1}{2}$) und solchen, deren ϕ_j antisymmetrisch sind ($j = \frac{n+1}{2}$ bis $n-1$). Da diese Nomenklatur auf das Kation V wegen der fehlenden zusätzlichen Symmetrieebene nicht anwendbar ist, wurden dort die Niveaus, beim untersten Eigenwert ($j = (0)$) beginnend, fortlaufend mit eingeklammerten Ziffern bezeichnet.

In den zweituntersten Zeilen sind die Koeffizienten w_j' der Eigenwerte E_j' angegeben, die unter Berücksichtigung des Overlap-Integrales S zwischen gebundenen AO's berechnet wurden. Man erhält sie aus den Koeffizienten w_j durch folgende Umformung:

42) Die Nummerierung der AO's wurde so gewählt, dass die Symmetrieeigenschaft der Molekel (wo vorhanden) bei der Rechnung in folgender Form auftritt:

$$c_{jr} = \pm c_{j(n-r)}$$

$$w_j' = \frac{w_j}{1-S \cdot w_j} \quad S = 0,25^{43)}$$

3.2 Störungsrechnung

Um, wie es M. J. S. Dewar & R. Pettit⁴⁴⁾ beschreiben, diejenigen Werte miteinander vergleichen zu können, die einerseits aus den üblichen LCAO-MO-Berechnungen hervorgehen und andererseits durch eine einfache Störungsrechnung ausgehend vom Perimeter-Ring-Modell erhalten werden können, wurden die in den untersten Zeilen der Tabellen 4 bis 10 aufgeführten Koeffizienten w_j^* nach folgender Methode berechnet:

1. Nach der allgemeinen Formel (6) wurden die Eigenwert-Koeffizienten eines Ringes von n AO's berechnet.

$$w_j(\text{Ring aus } n \text{ AO's}) = -2 \cos \frac{2\pi}{n} j \quad (6)$$

2. Für die entsprechenden Niveaus wurden die Koeffizienten c_{jr}^* der Linearkombinationen ϕ_j der n -gliedrigen Ringe nach den Formeln (7) bis (9) berechnet.

$$c_{Or}^* = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

$$c_{jr}^* = \frac{1}{\sqrt{n/2}} \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{n} j \cdot r \right) \text{ wenn } 1 \leq j \leq \frac{n-1}{2} \quad (8)$$

$$c_{jr}^* = \frac{1}{\sqrt{n/2}} \cdot \sin \left(\frac{2\pi}{n} j \cdot r \right) \text{ wenn } \frac{n+1}{2} \leq j \leq n-1 \quad (9)$$

3. Um aus den nach Formel (6) berechneten Werten Näherungen für die nach der üblichen LCAO-MO-Methode bestimmten Eigenwerte der Kationen zu erhalten, mussten die $w_j(\text{Ring})$ -Werte nach Formel (10) korrigiert werden um einen Betrag Δw_j^* (berechnet nach Formel (11)), der von der Lage der zur Bildung des betreffenden Kations aus dem Perimeter-Ring notwendigen Querbindungen abhängt.

$$w_j^* = w_j(\text{Ring}) + \Delta w_j^* \quad (10)$$

$$\Delta w_j^* = -2\beta \sum' c_{jr}^* c_{js}^* \quad (11)$$

43) G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 63, 2025 (1941).

44) M. J. S. Dewar & R. Pettit, J. chem. Soc. 1954, 1617.

wobei für jedes Kation über die Stellungen r' und s' , zwischen denen die notwendigen Querbindungen liegen, summiert wird. Zur Berechnung der Δw_j^* für das Kation V wurde wegen mangelnder Symmetrie des Kations V das von M. J. S. Dewar & R. Pettit⁴⁴⁾ beschriebene Verfahren verwendet.

Die Δw_j^* -Werte, erhalten nach Formel (11) für $\beta = 1$, sind in Tab. 11 zusammengestellt. Eine Regressionsrechnung der w_j^* -Werte auf den w_j -Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate⁴⁵⁾ ergibt $\beta = 0,877$. Ein Wert $\beta < 1$ war zu erwarten, da die Querbindungen in den Kationen zu den Bindungen niedrigerer Bindungsordnung gehören (vgl. auch Fig. 13 bis 19). Da es sich ausserdem bei der angewandten Störungsrechnung um eine Näherung 1. Ordnung handelt, zeigen vor allem die w_j^* -Werte mit grossem absolutem Betrag von Δw_j^* besonders deutliche Abweichungen von den w_j -Werten.

3.3 Ladungsdichten, Bindungsordnungen, freie Valenzen

Die Fig. 13 bis 19 zeigen die aus den c_{jr} der Tab. 4 bis 10 nach den Formeln (12) bis (14) berechneten Grössen q_r , p_{rs} und F_r ⁴⁶⁾.

$$\text{Ladungsdichte } q_r = \sum_j b_j c_{jr}^2 \quad (12)$$

$$\text{Bindungsordnung } p_{rs} = \sum_j b_j c_{jr} c_{js} \quad (13)$$

$$\text{freie Valenz } F_r = \sqrt{3} - \sum_s p_{rs} \quad (14)$$

(b_j : Besetzungszahl des Niveaus j ; für den hier betrachteten Grundzustand gilt: $b_j = 2$ für alle bindenden MO's, $b_j = 0$ für alle antibindenden MO's).

3.4 Eigenwerte der Pseudobasen-Modelle

In Tab. 12 sind die Koeffizienten w_j der π -Elektronen-Systeme der zu berücksichtigenden Pseudobasen (vgl. Fig. 2) zusammengestellt. Beim Uebergang vom Kation Y zur Pseudobase Ya(r) wird das $2p_z$ -AO r durch Einlagerung einer OH^\ominus -Gruppe der Konjugation entzogen. Es bleibt ein π -Elektronen-Restsystem mit gleicher Anzahl Elektronen wie AO's, nämlich $(n - 1)$, zurück.

45) vgl.: O. L. Davies, Statistical Methods in Research and Production, London 1954.

46) Für das Kation II wurden diese Werte bereits von J. D. Roberts, A. Streitwieser & C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952), berechnet und von E. Heilbronner & A. Eschenmoser^{17a)} durch ausführliche Rechnungen ergänzt.

3.5 Delokalisierungs-Energien

In Tab. 13 sind die aus den Tab. 4 bis 10 berechenbaren Grössen $\sum_j b_j w_j$ und DE (nach Formel (16)) zusammengestellt, wobei einerseits von den Werten der Störungsrechnung, andererseits von jenen der LCAO-MO-Berechnungen ausgegangen wurde. Aus den Grössen $\sum_j b_j w_j$ lässt sich die Gesamt- π -Elektronen-Energie $E_{\pi, n}$ nach Formel (15) berechnen.

$$\text{Gesamt-}\pi\text{-Elektronen-Energie } E_{\pi, n} = (n-1)\alpha - \beta \sum_j b_j w_j \quad (15)$$

$$\text{Delokalisierungs-Energie } DE = (n-1)(\alpha + \beta) - E_{\pi, n} = \beta [(n-1) + \sum_j b_j w_j] \quad (16)$$

($n-1$) ist die Zahl der π -Elektronen im Kation $C_n H_m^{\oplus}$.

Die Tab. 13 enthält zudem die aus der Tab. 12 berechneten Werte $\sum_j b_j w_j$ der Pseudobasen.

Der Vergleich zwischen der DE (berechnet aus den LCAO-MO-Daten) und der DE* (analog aus den Daten der Störungsrechnung berechnet) zeigt, dass die Werte der DE* wohl in Bezug auf die absolute Grösse abweichen, dass aber die relativen Sequenzen übereinstimmen:



3.6 Atomlokalisierungs-Energien und Ladungsdichten

Da bei theoretischen Betrachtungen über die Basizität von Verbindungen sowohl die Atomlokalisierungs-Energien A_r als auch die Ladungsdichten q_r verwendet werden können⁴⁷⁾, wurden die in unserm Fall massgebenden Grössen A_r^{\oplus} ⁴⁸⁾ bzw. q_r für die zu berücksichtigenden Pseudobasen in Tab. 14 zusammengestellt. Die A_r^{\oplus} -Werte wurden nach Formel (18) aus den Werten der Tab. 13 berechnet, die q_r -Werte wurden den Fig. 13 bis 19 entnommen.

$$A_r^{\oplus} = E_{\pi, n} (\text{Kation}) - E_{\pi, n} (\text{Pseudobase } r) \quad (17)$$

$$A_r^{\oplus} (\text{in } \beta\text{-Einh.}) = - \left[\sum_j b_j w_j (\text{Kation}) - \sum_j b_j w_j (\text{Pseudobase } r) \right] \quad (18)$$

47) Betr. die Verwendung von Atomlokalisierungsenergien zur Beurteilung von Gleichgewichts- und Reaktionsdaten vgl.: R. D. Brown, Quart. Rev. 6, 63 (1952).

48) Unter Atomlokalisierungsenergie A_r^{\oplus} versteht man den Verlust an DE, den das System erleidet beim Uebergang vom Kation zur Pseudobase r, d. h. wenn formell am Atom r eine positive Ladung lokalisiert wird und dieses damit durch Konjugationsbarrieren aus dem Resonanzsystem ausgeklammert wird.

Da erwartet wird, dass zwischen q_r und A_r^\oplus ein linearer Zusammenhang besteht, indem eine hohe negative Ladungsdichte q_r die Lokalisierung einer positiven Ladung erschweren sollte, wurde für die Werte der Tab. 14 eine Regressionsgerade berechnet⁴⁵⁾ (vgl. Fig. 20). Auffallend ist, dass A_r^\oplus für verschiedene Stellen innerhalb des gleichen Kations stärker von q_r abhängt als dies für die Stellen niedrigster Lokalisierungsenergie bei verschiedenen Kationen der Fall ist.

3.7 Uebergangs-Energien und Uebergangs-Integrale

In der Tab. 15 sind die aus den w_j' -Werten der Tab. 4 bis 10 berechenbaren Uebergangsenergien $\Delta E'$ (unter Berücksichtigung des Overlap-Integrals zwischen gebundenen AO's) sowie die Uebergangsintegrale Q und deren Quadrate zusammengestellt. Für einen Elektronenübergang vom Niveau i zum Niveau j gelten die Formeln (19) bis (22).

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = (\alpha - w_i' \gamma) - (\alpha - w_j' \gamma) \quad (19)$$

$$\frac{\Delta E_{i \rightarrow j}}{\gamma} = \Delta E'(\gamma) = w_j' - w_i' \quad (20)$$

$$Q_x^{i \rightarrow j} = \sum_{r=0}^{n-1} c_{ir} c_{jr} x_r \quad Q_y^{i \rightarrow j} = \sum_{r=0}^{n-1} c_{ir} c_{jr} y_r \quad (21)$$

$$Q^2 = Q_x^2 + Q_y^2 \quad (22)$$

(Die Koordinaten x_r und y_r können aus Fig. 21 ersehen werden.)

Die Fig. 25, in der die Werte von Tab. 15 graphisch dargestellt sind, zeigt in Analogie zur Fig. 26 die Absorptions-Spektren, wie sie auf Grund der hier verwendeten einfachen LCAO-MO-Näherung theoretisch zu erwarten wären.

Die Lage der Striche im vertikalen Massstab entspricht der Uebergangs-Energie $\Delta E'$, ihre Länge dem Quadrat des entsprechenden Uebergangsintegrals. Die Bezeichnung der einzelnen Uebergänge wurde der Kolonne 1 der Tab. 15 entnommen, die angeführten Polarisierungsrichtungen beziehen sich auf die längste Achse des Kations, die in den Kationen II und VI parallel zur y -Achse (vgl. Fig. 21) verläuft, in den Kationen III, IV, VII parallel zur x -Achse. Es ist leicht einzusehen, dass die Uebergänge, für welche $Q_x = 0$ ist, parallel zur y -Achse polarisiert sind und entsprechend solche, für die $Q_y = 0$ ist, parallel zur x -Achse. Beim Kation V, dem die Symmetrieebene senkrecht zur Kationenebene fehlt, wurde auf die Angabe der Polarisationsrichtung verzichtet.

Tabelle 4 Eigenvektoren des Tropylium-Kations I

r	w_j	e	f	f	g	g	h	h
		0	1	6	2	5	3	4
0	-2.00000	-1.24698	-1.24698	-1.24698	+0.44504	+0.44504	+1.80194	+1.80194
1	+0.3780	+0.5345	0	0	+0.5345	0	+0.5345	0
2	+0.3780	+0.3333	-0.4179	-0.4179	-0.1189	-0.5211	-0.4816	-0.2319
3	+0.3780	-0.1189	-0.5211	-0.5211	-0.4816	+0.2319	+0.3333	+0.4179
4	+0.3780	-0.4816	-0.2319	-0.2319	+0.3333	+0.4179	-0.1189	-0.5211
5	+0.3780	-0.4816	+0.2319	+0.2319	+0.3333	-0.4179	-0.1189	+0.5211
6	+0.3780	-0.1189	+0.5211	+0.5211	-0.4816	-0.2319	+0.3333	-0.4179
		+0.3780	+0.3333	+0.4179	-0.1189	+0.5211	-0.4816	+0.2319
	w_j'	-1.33333	-0.95062	-0.95062	+0.50075	+0.50075	+3.27912	+3.27912

$$w_j^* = w_j$$

Tabelle 5 Eigenvektoren des Benzotropylium-Kations II

	d	e	e	f	f	g	g	h
	0	1	10	2	9	3	8	4
$r w_j$	-2.29060	-1.68962	-1.41421	-1.15565	-0.80194	+0.22613	+0.55496	+1.08181
0	+0.1786	+0.4741	0	+0.3906	0	+0.4873	0	+0.3078
1	+0.2045	+0.4005	+0.3109	+0.2257	+0.3333	-0.0551	+0.4816	-0.1665
2	+0.2899	+0.2026	+0.4397	-0.1298	+0.2673	-0.4748	-0.2673	-0.1277
3	+0.4595	-0.0581	+0.3109	-0.3756	-0.1189	+0.1624	-0.3333	+0.3047
4	+0.3032	-0.2427	+0.3109	+0.0713	-0.4816	+0.2756	+0.1189	-0.5065
5	+0.2349	-0.3520	+0.1288	+0.4580	-0.2673	-0.2248	+0.2673	+0.2433
6	+0.2349	-0.3520	-0.1288	+0.4580	+0.2673	-0.2248	-0.2673	+0.2433
7	+0.3032	-0.2427	-0.3109	+0.0713	+0.4816	+0.2756	-0.1189	-0.5065
8	+0.4595	-0.0581	-0.3109	-0.3756	+0.1189	+0.1624	+0.3333	+0.3047
9	+0.2899	+0.2026	-0.4397	-0.1298	-0.2673	-0.4748	+0.2673	-0.1277
10	+0.2045	+0.4005	-0.3109	+0.2257	-0.3333	-0.0551	-0.4816	-0.1665
w_j'	-1.45652	-1.18787	-1.04482	-0.89661	-0.66801	+0.23968	+0.64436	+1.48284
w_j^*	-2.18180	-1.68988	-1.32617	-1.16556	-0.80198	+0.22199	+0.58565	+1.08181

Tabelle 6 Eigenvektoren des 1, 2; 3, 4-Dibenzotropylum-Kations III

w_j	c	d	d	e	e	f	f	g	g	h
r	0	14	1	2	13	3	12	11	4	5
0	-2.41588	-1.98883	-1.61803	-1.31121	-1.25276	-0.85033	-0.79616	+0.13233	+0.61803	+0.89319
1	+0.1802	0	+0.5075	+0.0806	0	+0.4265	0	0	+0.4043	+0.2858
2	+0.2177	+0.1742	+0.4106	+0.0528	+0.2905	+0.1813	+0.1322	+0.5185	-0.1249	-0.1276
3	+0.3457	+0.3465	+0.1568	-0.0113	+0.3639	-0.2723	+0.1053	-0.0686	-0.3271	-0.1718
4	+0.2060	+0.3223	0	+0.3144	+0.1260	-0.3314	-0.3257	-0.2708	0	+0.3974
5	+0.1519	+0.2945	-0.1568	+0.4236	-0.2060	-0.0095	-0.3646	+0.1045	+0.3271	-0.1832
6	+0.1609	+0.2633	-0.2538	+0.2410	-0.3841	+0.3233	+0.0354	+0.2570	-0.2021	-0.2338
7	+0.2369	+0.2293	-0.2538	-0.1076	-0.2752	+0.2845	+0.3928	-0.1385	-0.2021	+0.3920
8	+0.4115	+0.1926	-0.1568	-0.3820	+0.0394	-0.0814	+0.2773	-0.2387	+0.3271	-0.1163
9	+0.4115	-0.1926	-0.1568	-0.3820	-0.0394	-0.0814	-0.2773	+0.2387	+0.3271	-0.1163
10	+0.2369	-0.2293	-0.2538	-0.1076	+0.2752	+0.2845	-0.3928	+0.1385	-0.2021	+0.3920
11	+0.1609	-0.2633	-0.2538	+0.2410	+0.3841	+0.3233	-0.0354	-0.2570	-0.2021	-0.2338
12	+0.1519	-0.2945	-0.1568	+0.4236	+0.2060	-0.0095	+0.3646	-0.1045	+0.3271	-0.1832
13	+0.2060	-0.3223	0	+0.3144	-0.1260	-0.3314	+0.3257	+0.2708	0	+0.3974
14	+0.3457	-0.3465	+0.1568	-0.0113	-0.3639	-0.2723	-0.1053	+0.0686	-0.3271	-0.1718
14	+0.2177	-0.1742	+0.4106	+0.0528	-0.2905	+0.1813	-0.1322	-0.5185	-0.1249	-0.1276
w_j'	-1.50619	-1.32836	-1.15202	-0.98751	-0.95398	-0.70126	-0.66400	+0.13686	+0.73097	+1.08452
w_j^*	-2.26667	-1.90947	-1.47804	-1.28729	-1.12258	-0.96708	-0.80225	+0.12669	+0.55812	+0.86663

Tabelle 7 Eigenvektoren des 1, 2; 4, 5-Dibenzpropylium-Kations IV

w_j	c	d	d	e	e	f	f	g	g	h
r	0	14	1	2	13	12	3	4	11	10
0	-2.38411	-2.06408	-1.52914	-1.41421	-1.15538	-1.00000	-0.66392	+0.15981	+0.50428	+1.00000
1	+0.3059	0	+0.2278	+0.4082	0	0	+0.2386	+0.5792	0	0
2	+0.3646	+0.2907	+0.1742	+0.2887	+0.1355	+0.3536	+0.0792	-0.0463	+0.2738	+0.3536
3	+0.2182	+0.2655	+0.2840	0	-0.2353	+0.3536	-0.3073	-0.3048	+0.0791	-0.3536
4	+0.1557	+0.2572	+0.2601	-0.2887	-0.4074	0	-0.2832	+0.0950	-0.3137	0
5	+0.1529	+0.2655	+0.1139	-0.4082	-0.2353	-0.3536	+0.1193	+0.2896	+0.0791	+0.3536
6	+0.2089	+0.2907	-0.0860	-0.2887	+0.1355	-0.3536	+0.3624	-0.1413	+0.2738	-0.3536
7	+0.3452	+0.3346	-0.2454	0	+0.3919	0	+0.1213	-0.2670	-0.2172	0
8	+0.2494	+0.1092	-0.4635	0	+0.1817	0	-0.3610	+0.2302	-0.4381	0
9	+0.2494	-0.1092	-0.4635	0	-0.1817	0	-0.3610	+0.2302	+0.4381	0
10	+0.3452	-0.3346	-0.2454	0	-0.3919	0	+0.1213	-0.2670	+0.2172	0
11	+0.2089	-0.2907	-0.0860	-0.2887	-0.1355	+0.3536	+0.3624	-0.1413	-0.2738	+0.3536
12	+0.1529	-0.2655	+0.1139	-0.4082	+0.2353	+0.3536	+0.1193	+0.2896	-0.0791	-0.3536
13	+0.1557	-0.2572	+0.2601	-0.2887	+0.4074	0	-0.2832	+0.0950	+0.3137	0
14	+0.2182	-0.2655	+0.2840	0	+0.2353	-0.3536	-0.3073	-0.3048	-0.0791	+0.3536
	+0.3646	-0.2907	+0.1742	+0.2887	-0.1355	-0.3536	+0.0792	-0.0463	-0.2738	-0.3536
w_j'	-1.51755	-1.36151	-1.10624	-1.04482	-0.89645	-0.80000	-0.56941	+0.16646	+0.57703	+1.33333
w_j^*	-2.26667	-1.95457	-1.43292	-1.44849	-0.96137	-1.10051	-0.66894	+0.16392	+0.52075	+1.00000

Tabelle 8 Eigenvektoren des (1',2'-Naphtho-)tropylium-Kations V

r	w_j	c (0)	d (1)	d (2)	e (3)	e (4)	f (5)	f (6)	g (7)	g (8)	h (9)
0	-2.42768	-1.95546	-1.57514	-1.41421	-1.24698	-0.91448	-0.70305	+0.27729	+0.44504	+0.88788	
1	+0.1079	+0.2985	+0.3536	+0.3011	-0.2184	-0.1639	+0.1738	-0.4745	+0.1002	+0.1554	
2	+0.1367	+0.2693	+0.3905	0	-0.3503	+0.1854	+0.2272	+0.0187	-0.4503	+0.1743	
3	+0.2241	+0.2281	+0.2614	-0.3011	-0.2184	+0.3334	+0.0141	+0.4693	+0.1002	-0.3102	
4	+0.4072	+0.1767	+0.0213	-0.4258	+0.0780	+0.1195	-0.2371	-0.1488	+0.4057	+0.1011	
5	+0.4141	-0.1868	+0.0824	-0.3011	0	-0.4289	-0.0835	-0.1922	0	+0.0163	
6	+0.2368	-0.2346	+0.2401	-0.1247	+0.3156	-0.2900	+0.3504	+0.0561	-0.2808	-0.3824	
7	+0.1608	-0.2719	+0.2957	+0.1247	+0.3936	+0.1637	+0.3299	+0.1767	+0.1250	+0.3232	
8	+0.1536	-0.2971	+0.2257	+0.3011	+0.1752	+0.4397	-0.1185	-0.1051	+0.2252	+0.0954	
9	+0.2121	-0.3091	+0.0598	+0.3011	-0.1752	+0.2384	-0.4132	-0.1475	-0.2252	-0.4079	
10	+0.3613	-0.3074	-0.1315	+0.1247	-0.3936	-0.2217	-0.1720	+0.1460	-0.1250	+0.2668	
11	+0.2508	-0.1051	-0.3494	+0.1764	-0.3156	-0.0122	+0.3758	+0.2993	+0.2808	+0.1547	
12	+0.2477	+0.1018	-0.4189	+0.1247	0	+0.2105	+0.4362	-0.2290	0	-0.4042	
13	+0.3505	+0.3042	-0.3104	0	+0.3156	+0.2047	-0.0691	-0.2358	-0.2808	+0.2041	
14	+0.1959	+0.3164	-0.0913	+0.3011	+0.3156	-0.1427	-0.2477	+0.4432	-0.2808	+0.1218	
	+0.1251	+0.3145	+0.1666	+0.4258	+0.0780	-0.3353	-0.1050	+0.1129	+0.4057	-0.3123	
w_j'	-1.51077	-1.31339	-1.13012	-1.04482	-0.95063	-0.74431	-0.59795	+0.29794	+0.50075	+1.14119	
w_j^*	-2.53333	-1.89618	-1.40895	-1.49123	-1.13436	-0.87498	-0.71018	+0.35572	+0.41147	+0.80000	

Tabelle 9 Eigenvektoren des (2', 3'-Naphtho-)tropylium-Kations VI

w_j	c	d	e	d:	e	f	f	g	g	h
r	0	1	2	14	13	3	12	4	11	5
0	-2.40751	-2.00000	-1.52327	-1.47335	-1.12899	-1.10401	-0.53556	+0.13616	+0.59379	+0.75433
1	+0.1075	+0.2774	+0.4793	0	0	+0.2914	0	+0.4472	0	+0.3113
2	+0.1294	+0.2774	+0.3651	+0.2456	+0.2973	+0.1609	+0.2633	-0.0304	+0.4726	-0.1174
3	+0.2040	+0.2774	+0.0768	+0.3618	+0.3356	-0.1138	+0.1410	-0.4431	-0.2806	-0.2227
4	+0.3618	+0.2774	-0.2481	+0.2875	+0.0816	-0.2865	-0.1878	+0.0908	-0.3060	+0.2854
5	+0.3052	0	-0.2066	+0.3493	-0.1618	+0.0840	-0.4294	+0.3399	+0.1563	-0.2780
6	+0.3730	-0.2774	-0.0666	+0.2271	-0.2643	+0.3793	-0.0422	-0.1370	+0.2132	-0.0757
7	+0.2198	-0.2774	+0.1718	+0.2125	-0.4009	-0.0446	+0.3646	-0.1842	-0.0698	+0.4108
8	+0.1561	-0.2774	+0.3282	+0.0859	-0.1883	-0.4285	+0.2375	+0.1621	-0.1717	-0.2342
9	+0.1561	-0.2774	+0.3282	-0.0859	+0.1883	-0.4285	-0.2375	+0.1621	+0.1717	-0.2342
10	+0.2198	-0.2774	+0.1718	-0.2125	+0.4009	-0.0446	-0.3646	-0.1842	+0.0698	+0.4108
11	+0.3730	-0.2774	-0.0666	-0.2271	+0.2643	+0.3793	+0.0422	-0.1370	-0.2132	-0.0757
12	+0.3052	0	-0.2066	-0.3493	+0.1618	+0.0840	+0.4294	+0.3399	-0.1563	-0.2780
13	+0.3618	+0.2774	-0.2481	-0.2875	-0.0816	-0.2865	+0.1878	+0.0908	+0.3060	+0.2854
14	+0.2040	+0.2774	+0.0768	-0.3618	-0.3356	-0.1138	-0.1410	-0.4431	+0.2806	-0.2227
14	+0.1294	+0.2774	+0.3651	-0.2456	-0.2973	+0.1609	-0.2633	-0.0304	-0.4726	-0.1174
w_j'	-1.50293	-1.33333	-1.10316	-1.07674	-0.88048	-0.86521	-0.47232	+0.14096	+0.69730	+0.92964
w_j^*	-2.26667	-1.91923	-1.57947	-1.38590	-1.04619	-1.05930	-0.52593	+0.11693	+0.65026	+0.66657

Tabelle 10 Eigenvektoren des Tribenztropylium-Kations VII

w_j	b	c	c	d	e	d	e	f	f	g	g	h
	0	18	1	2	3	17	16	4	15	5	14	6
w_1	-2.49050	-2.08112	-1.97175	-1.41421	-1.32632	-1.28887	-1.00000	-0.82429	-0.71910	+0.08578	+0.61032	+0.85098
0	+0.2383	0	+0.2674	+0.4082	+0.1231	0	0	+0.1876	0	+0.5893	0	+0.0761
1	+0.2967	+0.2876	+0.2636	+0.2887	+0.0816	+0.0583	+0.3536	+0.1626	+0.0674	-0.0253	+0.2471	-0.0324
2	+0.1649	+0.2567	+0.2263	0	+0.2238	-0.2221	+0.3536	-0.1015	-0.2947	-0.2990	+0.0927	-0.2379
3	+0.1141	+0.2467	+0.1826	-0.2887	+0.2151	-0.3446	0	-0.2463	-0.2793	+0.0509	-0.3037	-0.2348
4	+0.1191	+0.2567	+0.1337	-0.4082	+0.0616	-0.2221	-0.3536	+0.0938	+0.1015	+0.2946	+0.0927	+0.0381
5	+0.1826	+0.2876	+0.0810	-0.2887	-0.1335	+0.0583	-0.3536	+0.1626	+0.3468	-0.0762	+0.2471	-0.2672
6	+0.3357	+0.3417	+0.0261	0	-0.2386	+0.2973	0	+0.1556	+0.1556	-0.2881	-0.2435	+0.1893
7	+0.3568	+0.1360	-0.2932	0	-0.2646	+0.2665	0	-0.3024	-0.1311	+0.1262	-0.3456	+0.1385
8	+0.1961	+0.0774	-0.3110	0	+0.1522	+0.3127	0	-0.4748	-0.0707	+0.1511	+0.1088	-0.4456
9	+0.1316	+0.0251	-0.3200	0	+0.4665	+0.1366	0	-0.2602	+0.2516	-0.1392	-0.2792	+0.2407
10	+0.1316	-0.0251	-0.3200	0	+0.4665	-0.1366	0	+0.2602	+0.2516	-0.1392	-0.2792	+0.2407
11	+0.1961	-0.0774	-0.3110	0	+0.1522	-0.3127	0	+0.4748	-0.0707	+0.1511	-0.1088	-0.4456
12	+0.3568	-0.1360	-0.2932	0	-0.2646	-0.2665	0	+0.1311	-0.3024	+0.1262	+0.3456	+0.1385
13	+0.3357	-0.3417	+0.0261	0	-0.2386	-0.2973	0	-0.2356	+0.1556	-0.2881	+0.2435	+0.1893
14	+0.1826	-0.2876	+0.0810	-0.2887	-0.1335	-0.0583	+0.3536	-0.1626	+0.3468	-0.0762	-0.2471	-0.2672
15	+0.1191	-0.2567	+0.1337	-0.4082	+0.0616	+0.2221	+0.3536	+0.1015	+0.0938	+0.2946	-0.0927	+0.0381
16	+0.1141	-0.2467	+0.1826	-0.2887	+0.2151	+0.3446	0	+0.2463	-0.2793	+0.0509	+0.3037	+0.2348
17	+0.1649	-0.2567	+0.2263	0	+0.2238	+0.2221	-0.3536	-0.2947	-0.1015	-0.2990	-0.0927	-0.2379
18	+0.2967	-0.2876	+0.2636	+0.2887	+0.0816	-0.0583	-0.3536	+0.1626	+0.0674	-0.0253	-0.2471	-0.0324
w'_j	-1.53486	-1.36891	-1.32072	-1.04482	-0.99605	-0.97484	-0.80000	-0.68345	-0.60952	+0.08766	+0.72021	+1.08094
w''_j	-2.31575	-1.90281	-1.82821	-1.38620	-1.44287	-1.17838	-0.90006	-0.89262	-0.68906	+0.07807	+0.51267	+0.92413

Tabelle 11 Korrekturen Δw^* der Eigenwert-Koeffizienten
 w_j (Ring) der Perimeter-Ringe

j	II	j	III	IV
0	-0.18180	0	-0.26667	-0.26667
1	-0.00737	1	+0.34906	+0.39418
2	-0.33473	2	+0.05097	-0.11023
3	-0.06273	3	-0.34904	-0.05090
4	-0.25733	4	+0.34906	-0.04514
8	+0.30093	5	-0.13337	
9	+0.02885	10		0
10	+0.35634	11	-0.08237	+0.31169
		12	-0.18421	-0.48247
		13	+0.21568	+0.37689
		14	-0.08237	-0.12747

j	V	j	VI	j	VII
(0)	-0.53333	0	-0.26667	0	-0.31575
(1)	-0.06908	1	-0.09213	1	+0.06342
(2)	+0.41815	2	-0.24121	2	+0.19218
(3)	-0.15297	3	-0.44126	3	-0.34897
(4)	+0.20390	4	-0.09213	4	-0.19808
(5)	-0.25694	5	-0.33343	5	-0.08709
(6)	-0.09214	11	+0.44120	6	+0.12075
(7)	+0.14666	12	+0.09211	14	+0.34751
(8)	+0.20241	13	+0.29207	15	-0.40164
(9)	-0.20000	14	+0.44120	16	+0.19384
				17	+0.40000
				18	-0.01118

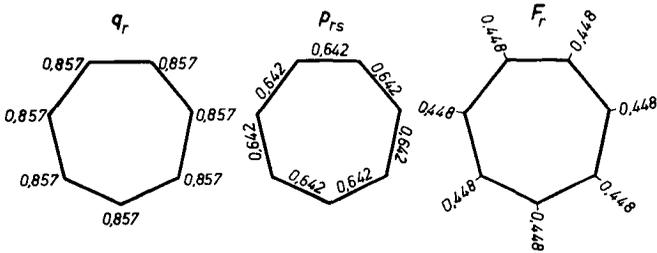


Fig. 13 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations I

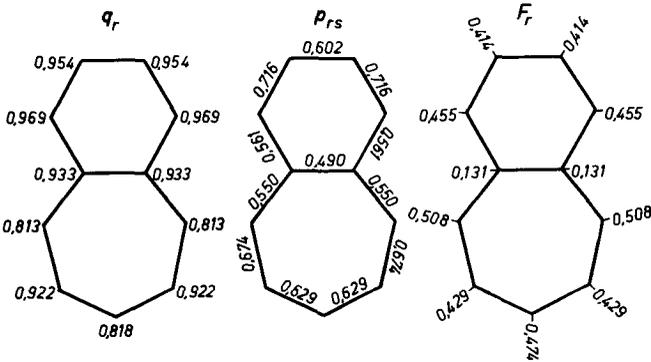


Fig. 14 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations II

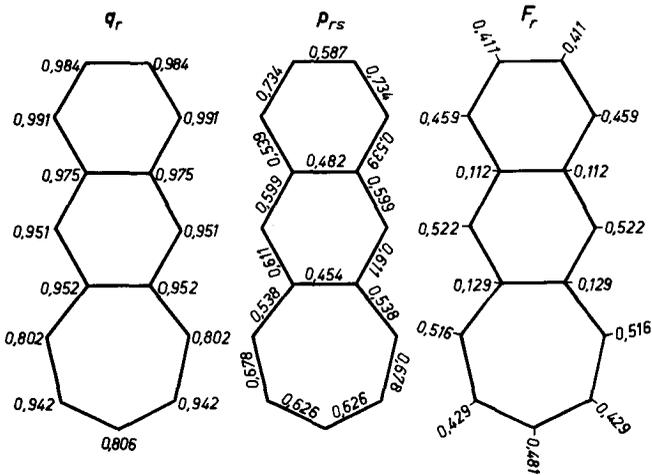


Fig. 15 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations VI

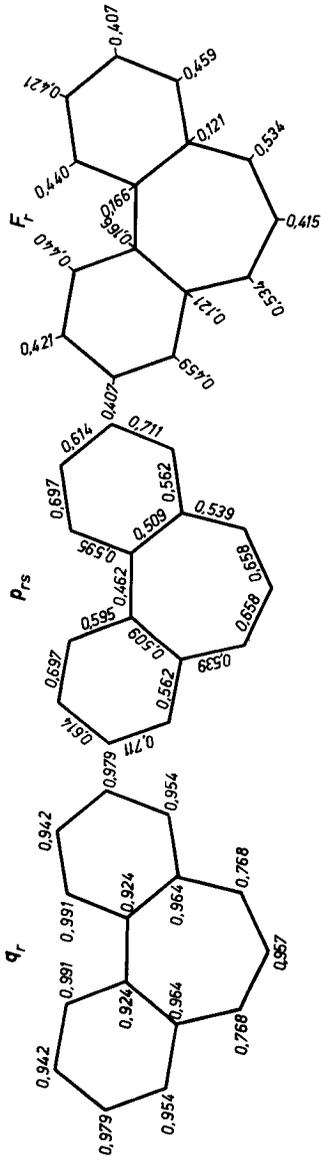


Fig. 16 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations III

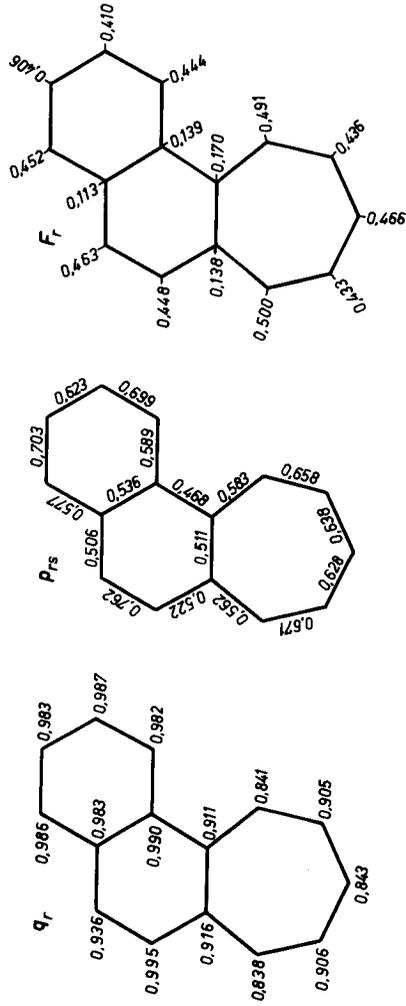


Fig. 17 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations V

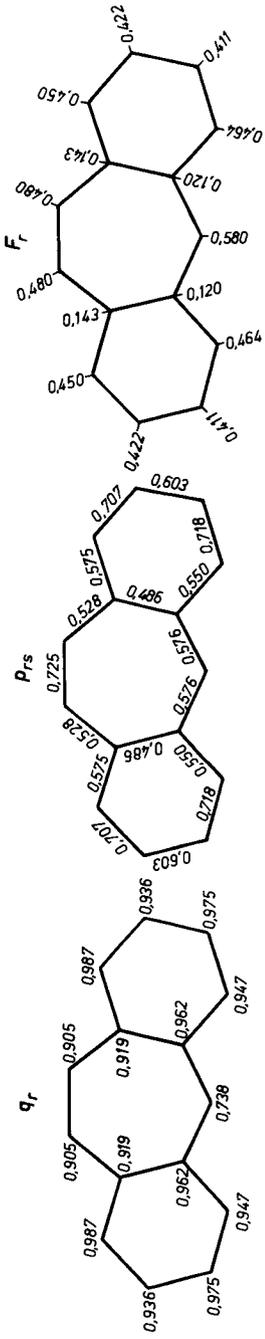


Fig. 18 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations IV

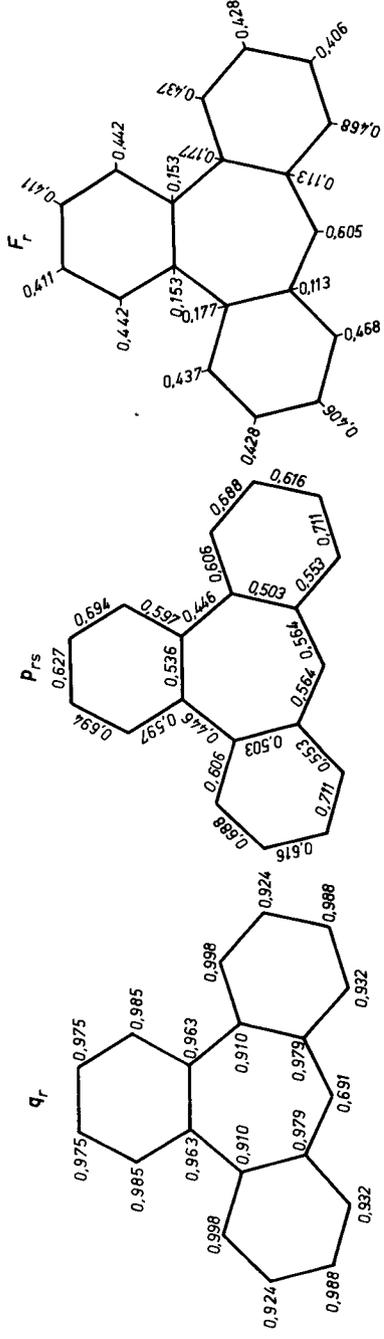


Fig. 19 Ladungsdichten q_r , Bindungsordnungen p_{rs} und freie Valenzen F_r des Kations VII

Tabelle 12 Eigenwert-Koeffizienten w_j der Pseudobasen-Modelle

Ia	IIa(2)	IIa(0)	IIIa	IVa	
-0.4448	-0.4736	-0.5549	-0.5809	-0.5043	
-1.2468	-1.0000	-0.8019	-0.8146	-1.0000	
-1.8019	-1.1877	-1.4142	-1.0000	-1.0000	
	-1.6504	-1.4142	-1.3090	-1.1555	
	-2.1543	-2.2470	-1.4142	-1.5047	
			-1.9509	-2.0641	
			-2.3408	-2.2105	
Va(2)	Va(0)	Va(13)	VIa(2)	VIa(0)	VIIa
-0.4368	-0.4374	-0.3965	-0.4368	-0.5356	-0.6103
-0.7035	-0.7904	-0.8408	-0.7035	-0.5938	-0.8243
-1.1065	-1.0000	-1.0000	-1.1065	-1.1290	-1.0000
-1.3125	-1.2960	-1.3409	-1.3125	-1.2396	-1.0000
-1.5214	-1.4914	-1.5664	-1.5214	-1.4733	-1.2890
-1.8834	-1.8624	-1.8077	-1.8834	-1.9133	-1.3345
-2.3464	-2.4107	-2.3699	-2.3464	-2.3912	-1.8553
					-2.0811
					-2.3943

Tabelle 13 Vergleich zwischen Störungsrechnung und LCAO-MO-Theorie

$$\left. \begin{array}{l} \sum_j b_j w_j^* - \text{bzw. } \sum_j b_j w_j - \text{Werte} \\ \text{Delokalisierungs-Energie } DE^* \text{ bzw. } DE \end{array} \right\} \text{ der Kationen Y}$$

$$\sum_j b_j w_j - \text{Werte der Pseudobasen } Y_a(r)$$

	$-\sum b_j w_j^*$	DE^*	DE	$-\sum b_j w_j$ Kation	r	$-\sum b_j w_j$ Pseudobase (r)
I/Ia	8.9879	2.9879	2.9879	8.9879	0	6.9870
II/IIa	14.3308	4.3308	4.7038	14.7038	2	12.9320
					0	12.8644
III/IIIa	19.6668	5.6668	6.4664	20.4664	0	18.8208
IV/IVa	19.6669	5.6669	6.4222	20.4222	0	18.8782
V/Va	20.0984	6.0984	6.4742	20.4742	2	18.6210
					0	18.5766
					13	18.6444
VI/VIa	19.5654	5.5654	6.3454	20.3454	2	18.6210
					0	18.5516
VII/VIIa	25.0719	7.0719	8.2326	26.2326	0	24.7776

Tabelle 14 Atomlokalisierungs-Energien beim Uebergang vom Kation zur Pseudobase r (in β -Einh.)
Ladungsdichten am Atom r des Kations

	r	A_r^\oplus	q_r (Kation)
I/Ia	0	2.0002	0.857
II/IIa	2	1.7718	0.813
	0	1.8394	0.818
III/IIIa	0	1.6456	0.768
IV/IVa	0	1.5440	0.738
V/Va	2	1.8532	0.841
	0	1.8976	0.843
	13	1.8298	0.838
VI/VIa	2	1.7244	0.802
	0	1.7938	0.806
VII/VIIa	0	1.4550	0.691

vgl. Fig. 20

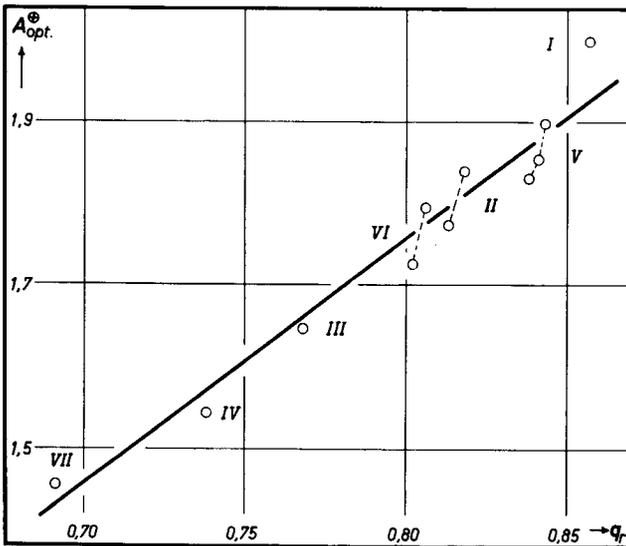


Fig. 20 Regression von A_r^\oplus auf q_r für die zu berücksichtigenden Pseudobasen (vgl. Fig. 2)

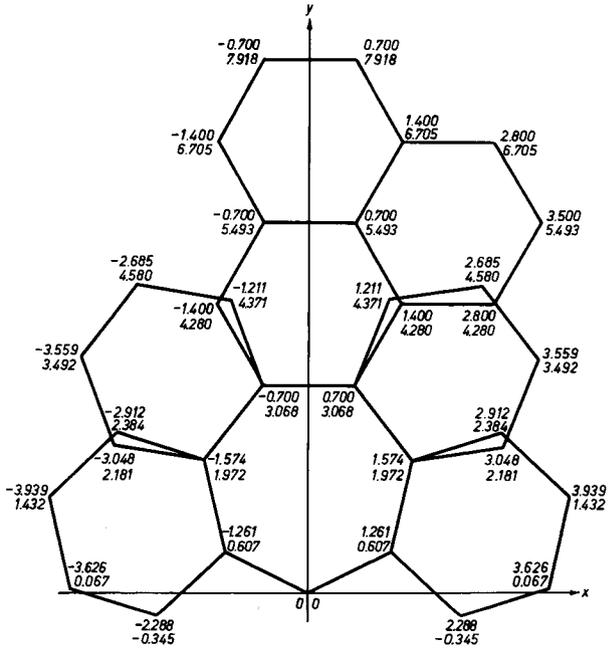


Fig. 21 Koordinaten der Atomzentren der π -Elektronen-Systeme in den Tropylum-Kationen I bis VII

Tabelle 15 Uebergangsennergien $\Delta E'$, Uebergangintegrale Q und deren Quadrate Q^2 für die Uebergänge $i \rightarrow j$ der Kationen I bis VII

	$i \rightarrow j$	$E'(\gamma)$	Q_x	Q_y	Q^2
I	$1/6 \rightarrow 2/5$	1.45137		-0.807	0.65
	$0 \rightarrow 2/5$	1.83408			
II	$9 \rightarrow 3$	0.89769	-0.760	0	0.58
	$2 \rightarrow 3$	1.13629	0	-1.109	1.23
	$10 \rightarrow 3$	1.28450	-0.430	0	0.19
	$9 \rightarrow 8$	1.31237	0	-1.119	1.25
	$1 \rightarrow 3$	1.42755	0	-0.130	0.02
	$2 \rightarrow 8$	1.54097	+0.754	0	0.57
	$10 \rightarrow 8$	1.68918			
III	$12 \rightarrow 11$	0.80086	0	-0.625	0.39
	$3 \rightarrow 11$	0.83812	+1.214	0	1.47
	$13 \rightarrow 11$	1.09084	0	-0.843	0.71
	$2 \rightarrow 11$	1.12437	+0.364	0	0.13
	$1 \rightarrow 11$	1.28888	+0.174	0	0.03
	$12 \rightarrow 4$	1.39497	-1.103	0	1.22
	$3 \rightarrow 4$	1.43223	0	-0.962	0.93
IV	$3 \rightarrow 4$	0.73587	0	-0.856	0.73
	$12 \rightarrow 4$	0.96646	-1.050	0	1.10
	$13 \rightarrow 4$	1.06291	-0.877	0	0.79
	$3 \rightarrow 11$	1.14644	+1.378	0	1.90
	$2 \rightarrow 4$	1.21128	0	-0.164	0.03
	$12 \rightarrow 11$	1.37703	0	-0.443	0.20
	$13 \rightarrow 11$	1.47348			
V	$(6) \rightarrow (7)$	0.89589	+0.641	+0.942	1.30
	$(5) \rightarrow (7)$	1.04225	+0.459	-0.547	0.51
	$(6) \rightarrow (8)$	1.09870	-0.402	+0.759	0.74
	$(5) \rightarrow (8)$	1.24506	+0.654	+0.883	1.21
	$(4) \rightarrow (7)$	1.24857	-0.053	-0.516	0.27
	$(3) \rightarrow (7)$	1.34276	-0.445	+0.305	0.29
	$(4) \rightarrow (8)$	1.45138			
VI	$12 \rightarrow 4$	0.61328	-0.775	0	0.60
	$3 \rightarrow 4$	1.00687	0	-1.283	1.65
	$13 \rightarrow 4$	1.02144	-0.420	0	0.18
	$12 \rightarrow 11$	1.16962	0	-1.313	1.72
	$14 \rightarrow 4$	1.21770	-0.288	0	0.08
	$2 \rightarrow 4$	1.24412	0	-0.369	0.14
	$12 \rightarrow 5$	1.40196	+0.428	0	0.18
VII	$4 \rightarrow 5$	0.69717	0	-0.999	1.00
	$15 \rightarrow 5$	0.77111	-0.657	0	0.43
	$16 \rightarrow 5$	0.88766	-1.170	0	1.37
	$17 \rightarrow 5$	1.06250	-0.485	0	0.24
	$3 \rightarrow 5$	1.08371	0	-0.305	0.09
	$2 \rightarrow 5$	1.13248	0	-0.250	0.06
	$4 \rightarrow 14$	1.32973			

vgl. Fig. 25

4 DISKUSSION

4.1 Basizität

4.1.1 Korrelation zwischen den "pK"-Werten und den optimalen Atomlokalisierungs-Energien.

In der Tab. 16 werden die Werte "pK" (aus Tab. 2) mit den Werten $A_{\text{opt.}}^{\oplus}$ (aus Tab. 14) verglichen.

Tabelle 16 Vergleich der experimentell bestimmten "pK"-Werte mit den theoretischen $A_{\text{opt.}}^{\oplus}$ -Werten

Kation	pK_{R}^{\oplus}	"pK"	$A_{\text{opt.}}^{\oplus}$	"pK" ber. (23)
Tropylium		+ 4,7	2,00	
Benzotropylium		+ 1,7	1,77	
1,2;4,5-Dibenzotropylium	- 3,7	- 1,9	1,54	
(1',2'-Naphto-)tropylium		+ 2,2	1,83	
(2',3'-Naphto-)tropylium		+ 0,3	1,72	
1,2;3,4-Dibenzotropylium	- 5,8	- 2,9	1,65	- 0,4(\pm 0,9)
Tribenzotropylium	- 15	- 7,4	1,46	- 3,1(\pm 0,9)

Zur Berechnung der Regressionsgeraden von "pK" auf $A_{\text{opt.}}^{\oplus}$ wurden nur die Wertepaare der Kationen I, II, IV, V, VI verwendet. Die "pK"-Werte der Kationen III und VII können nicht mit jenen der andern Kationen verglichen werden, da in ihnen die Koplana-rität durch sterische Wechselwirkungen zwischen den mit dem Siebenring kondensierten Benzolkernen gestört ist (vgl. Fig. 22), wie es bereits M. Stiles & A. J. Libbey¹²⁾ im Falle des Kations VII angenommen haben.

Die Gleichung der Regressionsgeraden, die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde⁴⁵⁾, hat die Form (23).

$$\text{"pK"} = - 24,27 + 14,49 \cdot A_{\text{opt.}}^{\oplus} \quad (23)$$

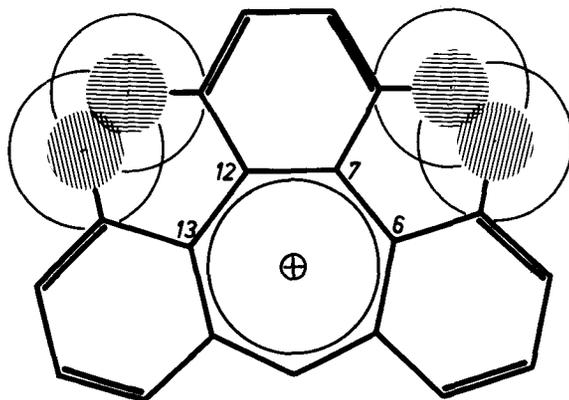


Fig. 22 Sterische Hinderung der Koplanarität von VII und VIIa, gezeigt am Beispiel des Kations VII. Die Radien der dunkeln Bereiche entsprechen den Interferenzradien, wie sie von E. A. Braude & E. S. Waight⁴⁹⁾ verwendet werden, die grösseren Kreise den normalen van der Waals - Radien.

Setzt man in diese Formel die A_{opt}^{\oplus} -Werte für die Kationen III und VII ein, so ergeben sich die in Tab. 16 unter " pK "_{ber. (23)} angeführten Werte. Die angegebenen Fehlergrenzen wurden aus der Standardabweichung $s = \pm 0,28$ der " pK "-Werte bezüglich der Regressionsgeraden berechnet (mit $t = 3,18$ für 3 Freiheitsgrade und bezogen auf eine Sicherheitsschwelle von 95%). Man sieht, dass die gemessenen " pK "-Werte deutlich ausserhalb dieser Fehlergrenzen liegen und zwar im Vergleich zu den berechneten Werten um 2,5 (für das Kation III) bzw. 4,5 (für das Kation VII) " pK "-Einheiten zu tief. Dies bedeutet dass diese Kationen relativ zu ihren konjugaten Pseudobasen eine kleinere Stabilität aufweisen als erwartet. Diese Tatsache kann auf die bereits erwähnte Störung der Koplanarität der Kationen III und VII zurückgeführt werden, wie am Beispiel der Verbindungen VII/VIIa näher diskutiert werden soll: Die Bindungsordnung p_{RS} der Bindungen 6 - 7 bzw. 12 - 13, d. h. der Bindungen, auf die sich eine sterische Störung des Konjugationssystem vor allem auswirken wird, hat den Wert 0,379 für die Pseudobase VIIa⁵⁰⁾ und den Wert 0,446 für das Kation VII (vgl. Fig. 19). In letzterem ist infolgedessen der Verlust an Delokalisierungs-Energie durch eine Verdrehung der betreffenden Bindung, d. h. durch die verminderte Koplanarität des Systems grösser als in der Pseudobase, so dass diese Energiedifferenz beim Uebergang von der

49) E. A. Braude & E. S. Waight, Progress in Stereochemistry (W. Klyne, ed.) Vol. I, S. 126, London 1954.

50) Dictionnaire des Grandeurs Théoriques Descriptives des Molécules (C. A. Coulson & R. Daudel, ed.), Band II, Paris.

Pseudobase VIIa zum Kation VII angewendet werden muss, um das Kation VII entgegen den van der Waals-Wechselwirkungen der sich überschneidenden H-Atome möglichst flach zu halten. Die "pK"_{ber.(23)}-Werte der Tab. 16 zeigen, dass erwartungsgemäss für das Kation VII die Abweichung des "pK"-Wertes vom theoretisch zu erwartenden Wert ungefähr das Doppelte derjenigen für das Kation III beträgt.

In Fig. 23 ist die Korrelation zwischen "pK" und A_{opt}^{\oplus} graphisch dargestellt. Der Radius der Kreise entspricht der Standardabweichung für die berechnete Regressionsgerade von $s = \pm 0,28$ "pK"-Einheiten.

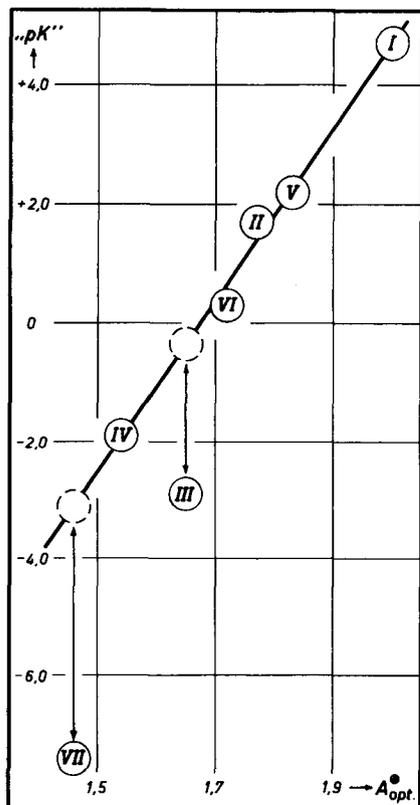
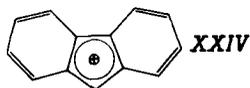


Fig. 23 Regression der "pK"-Werte der Kationen I bis VII auf den entsprechenden optimalen Atomlokalisierungsenergien A_{opt}^{\oplus} .

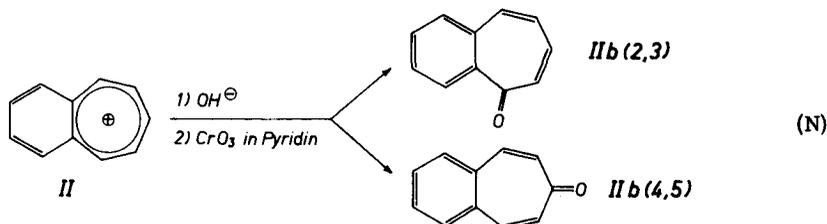
Wie gut die lineare Korrelation (23) auch ausserhalb des hier betrachteten Bereiches noch gilt, zeigt der Extremfall des Fluorenylium-Kations XXIV, für welches folgende Werte gelten ("pK" berechnet aus $pK_{R^{\oplus}}$ nach (2), "pK"_{ber.(23)} bestimmt durch Einsetzen von A_{opt}^{\oplus} in (23)):



exper. Grössen		theor. Grössen	
$pK_{R^{\oplus}}$	"pK"	A_{Opt}^{\oplus}	"pK" ber. (23)
-14,0 ⁵¹⁾	-6,9	1,16	-7,5(± 0,9)

Die Streuung um die Regression (Standardabweichung) in Fig. 23 ist kleiner als man eigentlich erwarten sollte, wenn man die Verschiedenheit der verwendeten Lösungsmittel, die dadurch verursachte Unsicherheit in der Vergleichbarkeit der H_o -Werte, sowie die Nicht-Berücksichtigung des statistischen Faktors in Betracht zieht. Letzterer ist nur für die Kationen I, III, IV, VII eindeutig definiert. Für das Kation I beträgt er, entsprechend den 7 äquivalenten Stellen von I, die der formellen Addition einer OH^{\ominus} -Gruppe offenstehen, $\log 7 = 0,85$, für III entsprechend $\log 2 = 0,30$ und für die restlichen Kationen IV und VII $\log 1 = 0,0$. Der Effekt dieser statistischen Faktoren ist der, dass in den Gleichgewichten in Fig. 2 die rechte Seite, d. h. die Bildung der Pseudobase, bei gleicher Atomlokalisierungs-Energie entsprechend bevorzugt wird, was sich dann in einem additiven Glied von der Grösse $-\log(\text{stat. Faktor})$ auf den "pK" auswirkt.

Im Gegensatz zu den obigen Kationen kann der statistische Faktor für die Kationen II, V, VI nicht mit Sicherheit angegeben werden, da die effektiven Stabilitätsunterschiede der jeweils stabilsten Pseudobasen (vgl. Tab. 14) aus den berechneten Lokalisierungsenergien A_R^{\oplus} nicht zuverlässig abgeschätzt werden können. Als Hinweis mag z. B. dienen, dass man bei der Neutralisation einer Lösung von II sowohl die Pseudobase IIa(2) (statistischer Faktor $\log 2 = 0,30$) als auch die Pseudobase IIa(0) (statistischer Faktor $\log 1 = 0,0$) erhält, wie sich durch Oxydation des Pseudobasengemisches zu den beiden isomeren Verbindungen 2,3-Benzotropin IIb(2,3) und 4,5-Benzotropin IIb(4,5) beweisen lässt³¹⁾ (vgl. Reaktionsschema (N)).



Nimmt man an, dass sich IIa(2) und IIa(0) im Verhältnis 2 : 1 bilden (was identische Atomlokalisierungs-Energien für die Bildung der beiden isomeren Pseudobasen voraussetzt, so käme ein statistischer Faktor von $\log 3 = 0,48$ in Frage. Analoge Verhältnisse dürften beim Kation VI vorliegen.

51) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski & A. Schriesheim, J.org.Chem. 19, 155 (1954).

In Anbetracht dieser Unsicherheit wurde auf eine Korrektur der "pK"-Werte um den statistischen Faktor verzichtet, der somit in den Koeffizienten der Definitionsgleichung (23) und in der zugehörigen Streuung um diese Regression eingeschlossen ist. Dieses Vorgehen ist deshalb gerechtfertigt, weil man es hier mit einer so grossen Spannweite an "pK"-Werten zu tun hat, dass auch grosse absolute Fehler in den "pK"-Werten bei der direkten Korrelation derselben mit A_{opt}^{\oplus} nicht ins Gewicht fallen.

4.1.2 Versuch einer Korrelation der "pK"-Werte mit der Zahl der unangeregten Grenzstrukturen der Kationen und ihrer konjugaten Pseudobasen.

An dieser Stelle sei, im Anschluss an die in der Einleitung aufgeworfene Frage, kurz diskutiert, ob die beobachtete Sequenz in den "pK"-Werten der Kationen nicht doch mit einfachen Resonanzbetrachtungen im Einklang steht, indem man die relative Stabilität der jeweils am Gleichgewicht beteiligten Partner durch Abzählen der unangeregten Grenzstrukturen abschätzt. In der Tab. 17 sind für die Kationen I, II, IV, V, VI, sowie für das Fluorenylium-Kation⁵¹⁾ und für die stabilsten mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Pseudobasen die Anzahl z_K bzw. z_P der unangeregten Grenzstrukturen angegeben, die sich jeweils für diese Verbindungen schreiben lassen, sowie die bereits in Tab. 16 angeführten experimentellen "pK"-Werte. Die Kationen III und VII wurden hier zunächst aus den gleichen Gründen vernachlässigt wie bei der Korrelation der "pK"-Werte mit den A_{opt}^{\oplus} -Werten (vgl. Abschnitt 4.1.1). Je nach der Grösse der beiden Zahlen z_K und z_P sollten die Gleichgewichte in Fig. 2 mehr nach links, auf das freie Kation zu, oder nach rechts, auf die Pseudobase zu, verschoben sein.

Tabelle 17 Versuch einer Korrelation der gemessenen "pK"-Werte mit der Zahl der unangeregten Grenzstrukturen der Kationen und ihrer konjugaten Pseudobasen

Kation	Zahl der unangeregten Grenzstrukturen		"pK"	
	Kation z_K	Pseudobase z_P	exper.	berechnet nach (24)
I	7	1	+ 4,7	+ 4,0
II	14	2	+ 1,7	+ 1,9
IV	26	4	- 1,9	- 3,5
V	26	3	+ 2,2	+ 2,7
VI	23	3	+ 0,3	+ 0,9
Fluorenylium	22	4	- 6,9	- 5,9
III	27	4	- 2,9	- 3,0
VII	50	8	- 7,4	- 14,3

Eine rein qualitative Schätzung stösst hier offensichtlich auf die Schwierigkeit, dass die relativen Gewichten der Grenzstrukturen der Kationen und der Pseudobasen nicht bekannt ist. Ein Ausweg besteht darin, dass man durch eine Ausgleichsrechnung jene Parameter a , b_K und b_P berechnet, die einer möglichst guten Annäherung der gefundenen "pK"-Werte durch die Formel (24a) entsprechen.

$${}^{\text{pK}}_{\text{ber.}}(24) = a + b_K z_K + b_P z_P \quad (24a)$$

Der dieser Formel zugrundeliegende Gedankengang ist, dass die Stabilität jedes der beiden Partner proportional den Zahlen z_K und z_P der schreibbaren, unangeregten Grenzstrukturen ist, und dass deshalb in Analogie zu den Betrachtungen, die weiter oben betreffend die Atomlokalisierung-Energie A_r^{\oplus} angestellt wurden, der "pK"-Wert seinerseits der Differenz dieser mit verschiedenen Gewichten behafteten Zahlen z_K und z_P proportional sein sollte. Eine solche Rechnung führt zum Ausdruck (24), mittels dessen sich die Grössen ${}^{\text{pK}}_{\text{ber.}}(24)$ der Tab. 17 erhalten lassen.

$${}^{\text{pK}}_{\text{ber.}}(24) = +6,07 + 0,586 z_K - 6,214 z_P \quad (24)$$

Es ist nun von Interesse, den so erhaltenen Zusammenhang darauf hin zu prüfen, ob überhaupt eine lineare Korrelation im Sinne der Gleichung (24a) besteht, d. h. ob die Voraussetzung der Rechnung wirklich signifikant erfüllt ist. Auf den ersten Blick scheint dies für die 6 "pK"-Wertepaare der Kationen I, II, IV, V, VI und XXIV in Anbetracht der Einfachheit der verwendeten Annahmen der Fall zu sein. Die Varianzanalyse ergibt eine Signifikanz des linearen Zusammenhangs an der 95%-Schwelle, d. h. dass nur in weniger als 5% der Fälle eine mindestens gleich gute Parallelität erreicht würde, wenn für die Zahlen z_K und z_P jeweils zufällig aus den entsprechenden Grundgesamtheiten gezogene Werte eingesetzt würden. Trotz dieser Signifikanz an der 95%-Schwelle muss die in der Gleichung (24) ausgedrückte Korrelation dennoch als zufällig bzw. irreführend bezeichnet werden, wie leicht einzusehen ist, wenn man mittels der Zahlen z_K und z_P der Kationen III und VII die entsprechenden ${}^{\text{pK}}_{\text{ber.}}(24)$ berechnet (vgl. Tab. 17). Es zeigt sich, dass zwar der ${}^{\text{pK}}_{\text{ber.}}(24)$ für das Kation III fast genau mit dem gemessenen Wert übereinstimmt, der Wert für das Kation VII aber viel zu tief liegt. Diese Ergebnisse lassen sich auch nicht durch die vermutete sterische Hinderung der Koplanarität der beiden Kationen erklären oder miteinander in Einklang bringen.

Immerhin wird die Sequenz der "pK"-Werte mit Ausnahme des Wertes für das Kation IV richtig wiedergegeben, was ja das Ziel dieser einfachen Resonanzbetrachtung war. Auch hier dürfte allerdings diese Übereinstimmung auf die grossen Diffe-

renzen zwischen den "pK"-Werten und den grossen Bereich, über den diese verteilt sind, zurückzuführen sein (vgl. Bemerkung im Abschnitt 1.3).

Im Gegensatz dazu ergibt die Beziehung (23) für die Kationen III und VII Abweichungen von den experimentell bestimmten Werten, wie sie auf Grund qualitativer Betrachtungen zu erwarten sind und überdies eine hoch signifikante Uebereinstimmung zwischen den aus der LCAO-MO-Theorie berechneten und den gemessenen "pK"-Werten.

4.2 UV-Absorptions-Spektren

4.2.1 Korrelation zwischen den Wellenzahlen und den Uebergangsenergien für die jeweils langwelligste Bande.

Zur theoretischen Deutung der Tropylium-Kationen-Spektren wurden die Uebergangsenergien $\Delta E'$ und die Quadrate der Uebergangsintegrale Q^2 verwendet, die in der Tab. 15 zusammengestellt sind.

Zunächst sollen nur die langwelligsten Banden der einzelnen Spektren mit den Uebergängen kleinster Uebergangsenergie identifiziert werden, wie dies bei der Diskussion von Spektren an Hand theoretischer Daten üblich ist⁵²⁾. Aus der Fig. 25 kann jedoch sofort ersehen werden, dass beim Kation III der, relativ zu den andern langwelligsten Banden, sehr intensiven Bande nicht der Uebergang kleinster Uebergangsenergie 12→11 zugeordnet werden darf, sondern der unmittelbar benachbarte Uebergang 3→11, dessen Q^2 -Wert viel eher der grossen Intensität der Bande entspricht.

In der Tab. 18 sind die Werte $\Delta E'$ und $\tilde{\nu}$ für die 7 Kationen miteinander verglichen. In Kolonne 4 sind die Proportionalitätsfaktoren γ aufgeführt, die nach Formel (25) berechnet wurden.

$$\gamma = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta E'} \quad (25)$$

52) vgl. u. a.: E. Heilbronner & M. Simonetta, *Helv.* 35, 1049 (1952).
W. Simon, G. Naville, H. Sulser & E. Heilbronner, *Helv.* 39, 1107 (1956).

Tabelle 18 Vergleich der experimentell bestimmten Wellenzahlen mit den theoretischen Uebergangsenergien für die langwelligsten Banden

Kation	$\Delta E'$	$\tilde{\nu}$	χ
I	1,45137	36'500	25'150
II	0,89769	23'500	26'180
III	0,83812	21'900	26'130
IV	0,73587	19'700 ⁵³⁾	26'770
V	0,89589	21'850	24'390
VI	0,61328	16'450	26'820
VII	0,69718	17'850	25'600

Es zeigt sich, dass die χ -Werte für die Kationen II, III, IV, VI eine erstaunliche Konstanz aufweisen, für die Kationen VII, I, V (in dieser Reihenfolge) aber deutlich kleinere Werte haben. Für die Kationen VII und I lässt sich diese Abweichung auf Grund eines qualitativen Argumentes erklären²⁷⁾: "Round field"-Spektrien (wobei, in Analogie zu den Kationen VII und I, in der zitierten Arbeit²⁷⁾ als Beispiele Triphenylen und Benzol erwähnt werden) haben die Eigenschaft, dass ihre Banden sowohl bezüglich der Lage als auch bezüglich der Intensität grössere relative Differenzen aufweisen sollten als theoretisch, auf Grund des hier verwendeten Modells, vorausgesagt. Der zu kleine χ -Wert der Kationen VII und I bedeutet, dass die langwelligste Bande langwelliger liegt als erwartet was in Uebereinstimmung mit der oben zitierten empirischen Aussage steht. Der noch kleinere χ -Wert des Kations V lässt sich allerdings kaum so erklären. Zusammen mit der relativ zur Voraussage viel zu kleinen Intensität der langwelligsten Bande kommt man zum Schluss, dass diese Bande nicht dem Uebergang kleinster Uebergangsenergie zugeordnet werden sollte (vgl. auch die Lage des entsprechenden Punktes in Fig. 24).

In Fig. 24 ist die Korrelation zwischen $\tilde{\nu}$ und $\Delta E'$ graphisch dargestellt. Die Regressionsgerade von $\tilde{\nu}$ auf $\Delta E'$ für die Wertepaare der 7 Kationen wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate⁴⁵⁾ berechnet und hat die Form (26).

$$\tilde{\nu} = 2'260 + 23'820 \cdot \Delta E' \quad (26)$$

Der Radius der Kreise entspricht der Standardabweichung $s = \pm 660 \text{ cm}^{-1}$ der Wellenzahlen bezüglich der Regressionsgeraden.

53) Als "langwelligstes" Absorptionsmaximum wurde hier das dem Bandenschwerpunkt näher liegende bei $19'700 \text{ cm}^{-1}$ angenommen, während in Tab. 19 zwischen den Wellenzahlen der beiden Maxima gemittelt wurde.

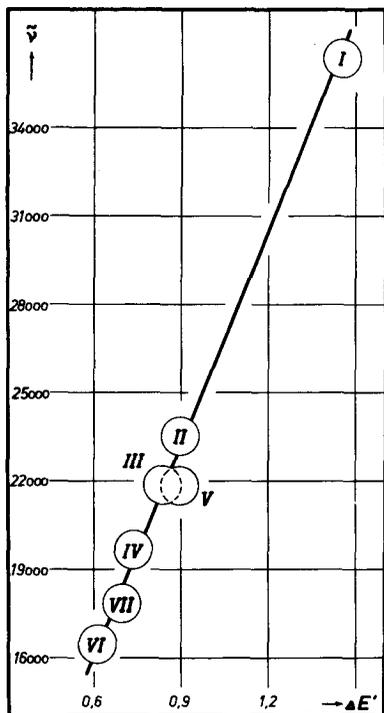


Fig. 24 Regression der Wellenzahlen $\bar{\nu}$ der langwelligsten Banden der Kationen I bis VII auf den entsprechenden Uebergangsenergien $\Delta E'$.

Diese Regressionsgerade sollte wegen der direkten Proportionalität zwischen $\Delta E'$ und $\bar{\nu}$ durch den Punkt ($\bar{\nu} = 0$, $\Delta E' = 0$) gehen. Berechnet man nun eine Regression mit der Forderung, diese müsse durch den Nullpunkt gehen, so erhält man eine Steigung $\gamma = 25'570$ und eine Standardabweichung der Steigung $s_\gamma = \pm 900$.

4.2.2 Korrelation zwischen den Wellenzahlen und den Uebergangsenergien für alle Banden.

Zur Korrelation der einzelnen Banden der Kationen-Spektren wird so vorgegangen, dass man für die einzelnen Kationen die Darstellungen der Fig. 25 und 26 qualitativ miteinander vergleicht. Der Ausdruck "Bande" soll immer auf die experimentell bestimmten Grössen der Fig. 26 angewendet werden, der Ausdruck "Uebergang" nur auf die theoretischen Werte der Fig. 25. Durch die Bezeichnung der Banden mit eingeklammerten Ziffern (analog denen der Kolonne 1 in der Tab. 15) sollen diese den entsprechenden Uebergängen zugeordnet werden. Die einander zugeordneten Werte $\bar{\nu}$ und $\Delta E'$ und die aus ihnen nach (25) berechneten γ -Werte sind in Tab. 19 zusammengestellt.

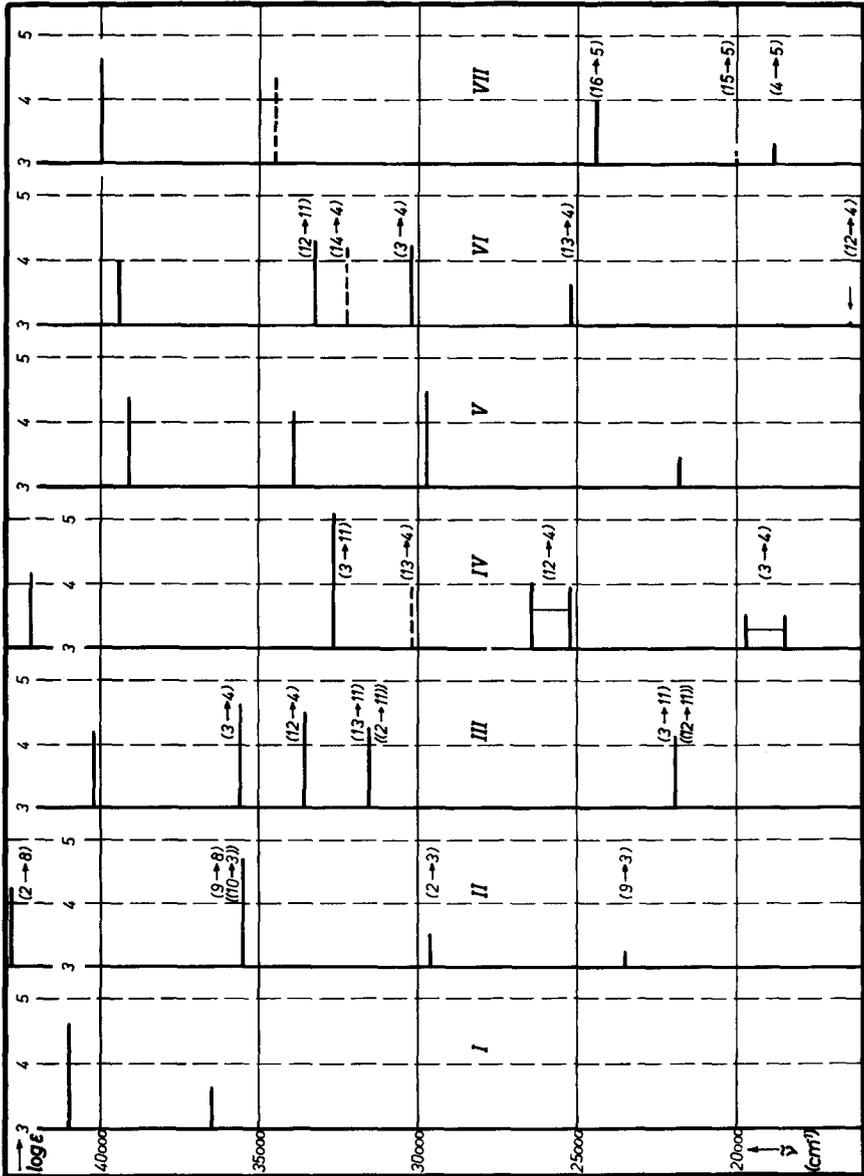


Fig. 26 Die UV-Spektren der Kationen I bis VII (Fig. 4 bis 10) in stark schematisierter Darstellung (vgl. Abschnitt 2.8). Die eingeklammerten Ziffern entsprechen der Bezeichnung in Kolonne 1 der Tabelle 15 und drücken die in Abschnitt 4.2.2 diskutierte qualitative Zuordnung aus.

I Tropylium-Kation

Bei Uebergängen zwischen entarteten Niveaus tritt durch Elektronen-Wechselwirkungen eine Aufspaltung der ursprünglich entarteten Zustände ein²⁷⁾. Im Fall des Kations I ist es nun interessant zu beobachten, dass die langwelligste Bande nur wenig längerwellig liegt als aus der Theorie (ohne Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkungen) zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu liegt die entsprechende Bande bei Benzol ca. $10'000 \text{ cm}^{-1}$ relativ zur berechneten Grösse zu langwellig.

II Benzotropylium-Kation

Die Banden dieses Spektrums lassen sich hier eindeutig den Uebergängen zuordnen. Die Bande (2→3) hat zwar eine zu kleine Intensität und die Bande (9→8) eher eine zu grosse bezüglich der berechneten Werte, aber die relative Intensitätsänderung von Bande zu Bande stimmt qualitativ mit der Änderung des Q^2 -Wertes von Uebergang zu Uebergang überein. Die Uebergänge 10→3 und 1→3 werden von den intensiveren Uebergängen verdeckt, wobei der erstere möglicherweise zur überhöhten Intensität der Bande (9→8) beiträgt, so wie es in Fig. 26 angedeutet ist.

III 1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation

Bereits bei der Korrelation der Lage der langwelligsten Banden mit den theoretischen Grössen wurde festgestellt, dass diejenige des Kations III dem Uebergang 3→11 zugeordnet werden müsse, wobei der verdeckte Uebergang 12→11 zur Intensität der Bande beiträgt. Die anderen drei Banden lassen sich zwangslos den Uebergängen 13→11, 12→4 und 3→4 zuordnen, lediglich die Bande (13→11) liegt um einen erheblichen Betrag zu kurzwellig. Die Uebergänge kleiner Intensität 2→11 und 1→11 werden von den 3 starken Banden verdeckt, der Uebergang 2→11 trägt dabei zur Intensität der Bande (13→11) bei. Dass die Intensität der Bande (3→4) grösser ist als jene der Bande (12→4), während die Q^2 -Werte sich umgekehrt verhalten, wird teilweise durch die Formel (4) erklärt, die aussagt, dass die Intensität nicht nur linear mit Q^2 wächst, sondern auch linear mit \sqrt{v} zunimmt.

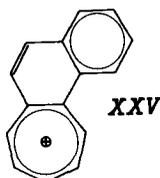
IV 1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kation

Unter der (wohl berechtigten) Annahme, dass die Doppelmaxima der beiden Banden des langwelligen Teils des Spektrums als Feinstruktur zu deuten sind, kann bei diesem

Spektrum die Zuordnung der Banden eindeutig vorgenommen werden, sowohl bezüglich ihrer Intensität als auch bezüglich ihrer relativen Lage. Die γ -Werte (vgl. Tab. 19) zeigen allerdings, dass die Banden (13 \rightarrow 4) und (3 \rightarrow 11) etwas zu kurzwellig liegen.

V (1', 2'-Naphtho-)tropylium-Kation

Es wurde bereits festgestellt, dass die langwelligste Bande weder nach Intensität noch nach Wellenzahl mit der theoretischen Voraussage übereinstimmt. Das Gleiche gilt auch für die andern Banden. Dieses Versagen des Modells, das unserer Rechnung zugrundeliegt, erstaunt umso mehr, als es sich bei der Deutung der ungewöhnlichen Basisitätsverhältnisse des Kations V (basischer als Benzotropylium-Kation!) so glänzend bewährte. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass das in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung der theoretischen Grössen verwendete Modell nicht berücksichtigt, dass im Kation V wahrscheinlich die Bindung 10 - 11 im Sinne der Formel XXV stark lokalisiert ist, wobei die $\Delta E'$ -Werte auf diese Störung des Konjugationssystems kritischer zur reagieren scheinen als die A_{opt}^{\oplus} -Werte.



VI (2', 3'-Naphtho-)tropylium-Kation

Die langwelligste Bande kann ohne Schwierigkeiten dem Uebergang kleinster Uebergangsennergie zugeordnet werden. Weiterhin muss man unter Berücksichtigung der Q^2 -Werte den beiden intensiven Banden die Uebergänge 3 \rightarrow 4 und 12 \rightarrow 11 zuordnen, obwohl sich daraus für die Bande (3 \rightarrow 4) ein viel zu grosser γ -Wert ergibt, d.h. dass die längerwellige der beiden intensiven Banden viel zu kurzwellig liegt. Den beiden niedrigeren Banden müssen dann die Uebergänge 13 \rightarrow 4 und 14 \rightarrow 4 zugeordnet werden, obwohl dies ein "crossing" der berechneten Uebergangsennergien verlangt.

VII Tribenzotropylium-Kation

Ein Vergleich zwischen dem Spektrum und der theoretischen Voraussage für dieses Kation zeigt vor allem, dass jedenfalls die Intensitätsverhältnisse durch das berechnete Modell völlig ungenügend vorausgesagt werden. Trotzdem wurde, unter Vernachlässigung der Banden oberhalb $30'000\text{ cm}^{-1}$, eine Zuordnung der langwelligsten drei Banden vorgenommen, welche sowohl bezüglich ihrer Lage wie auch bezüglich ihrer relativen Intensität mit der Theorie übereinstimmen.

Tabelle 19 Vergleich der experimentell bestimmten Wellenzahlen mit den theoretischen Uebergangsenergien für alle Banden

Kation	Uebergang	$\Delta E'$	$\tilde{\nu}$	γ
I	1/6→2/5	1,45137	36'500	25'150
II	9→3	0,89769	23'500	26'180
	2→3	1,13629	29'600	26'050
	9→8	1,31237	35'500	27'050
	2→8	1,54097	42'800	27'770
III	3→11	0,83812	21'900	26'130
	13→11	1,09084	31'550	28'920
	12→4	1,39497	33'550	24'050
	3→4	1,43223	35'600	24'860
IV	3→4	0,73587	19'100	25'960
	12→4	0,96646	25'800	26'700
	13→4	1,06291	30'200	28'410
	3→11	1,14644	32'650	28'480
V	[(6)→(7)]	0,89589	21'850	24'390]
VI	12→4	0,61328	16'450	26'820
	13→4	1,02144	25'200	24'670
	3→4	1,00687	30'200	29'990
	14→4	1,21770	32'250	26'480
	12→11	1,16962	33'250	28'430
VII	4→5	0,69717	17'850	25'600
	15→5	0,77111	20'000	25'940
	16→5	0,88766	24'400	27'490

Gesamthaft kann gesagt werden, dass mit Ausnahme des Kations V und einiger Banden der Kationen VI und VII die Spektren der Tropylium-Kationen vernünftigt mit den theoretischen Voraussagen in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Die Polarisationsrichtungen lassen sich sehr schön in ihrer Auswirkung auf die Intensität der Uebergänge verfolgen (vgl. Fig. 25). Die Kationen II und VI, die ein ausgesprochen gestrecktes π -Elektronen-System aufweisen, zeigen deutlich 2 intensive, parallel zur längsten Achse polarisierte und daneben zwei schwache, quer polarisierte Uebergänge. Das Kation IV bildet den Uebergang zu den Kationen III und VII, hat aber im wesentlichen ein gestrecktes Konjugationssystem.

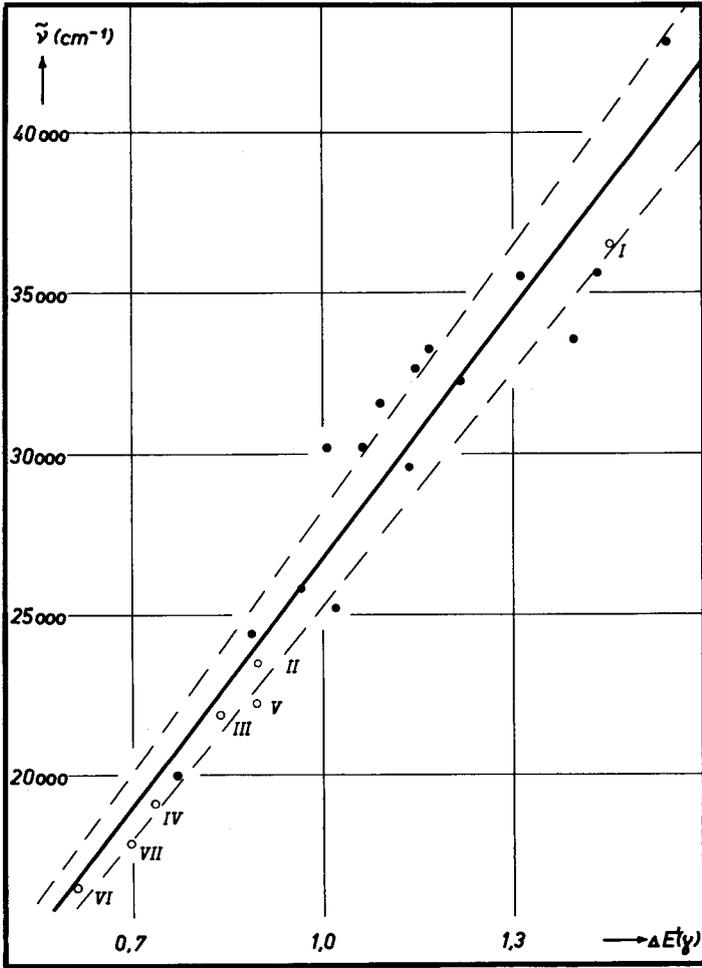


Fig. 27 Regression der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ auf den entsprechenden Uebergangsenergien $\Delta E'$ für 21 Banden der Spektren der Kationen I bis VII (vgl. Fig. 4 bis 10).

Die Regressionsgerade von $\bar{\nu}$ auf $\Delta E'$ wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet⁴⁵⁾ (für die 21 in Tab. 19 einander zugeordneten Werte) und hat die Form (27).

$$\bar{\nu} = + 960 + 25'800 \cdot \Delta E' \quad (27)$$

Da die Gerade praktisch durch den Punkt ($\bar{\nu} = 0$, $\Delta E' = 0$) geht, wurde eine weitere Regressionsgerade berechnet, die den Nullpunkt enthält. Sie hat die Steigung $\gamma = 26'650$ und liefert eine Standardabweichung der γ -Werte um die Regression von $s_\gamma = \pm 1500$.

In Fig. 27 sind die Wertepaare der Tab. 19 und die Regression (27) graphisch dargestellt. Die Punkte für die langwelligsten Banden der Kationen I bis VII sind speziell bezeichnet, wobei allerdings das Wertepaar für das Kation V zur Berechnung der Regression nicht verwendet wurde. Die gestrichelten Linien weichen von der Regressionsgeraden um den Betrag der Standardabweichung der γ -Werte $s_\gamma = \pm 1500$ ab.

4.2.3 Korrelation der experimentell bestimmten mit den berechneten theoretischen Oszillatorenstärken.

Die auf Grund der Fig. 25 und 26 durchgeführte qualitative Diskussion der Intensitätsverhältnisse in den Spektren soll nun durch eine Korrelation der experimentell bestimmten und der theoretisch berechneten Oszillatorenstärken f ergänzt werden. Zur Bestimmung der experimentellen Werte f_{exp} ⁵⁴⁾ wurde die durch Formel (5) ausgedrückte Integration durch Ausschneiden und Auswägen der Banden durchgeführt. Die theoretischen Werte f_{th} wurden nach Formel (4) aus den Q^2 -Werten der Tab. 15 berechnet.

In der Tab. 20 sind für die einander zugeordneten Uebergänge bzw. Banden die Q^2 -Werte bzw. die Wellenzahlen angegeben. Aus diesen wurden die f_{th} -Werte berechnet und mit den f_{exp} -Werten verglichen, indem man für jede Bande den Faktor $k = \frac{f_{\text{exp}}}{f_{\text{th}}}$ bildet. In Fig. 28 sind die Punkte für die Wertepaare (f_{th} , f_{exp}) graphisch dargestellt.

54) Für die hier verwendeten f_{exp} -Werten wurde der Faktor 4,32 in Formel (5) vernachlässigt, da die Integration ohnehin nicht genau ausgeführt werden konnte. Der in Tab. 20 und Fig. 28 ausgeführten Vergleich ist also nur qualitativ und wurde nur der Vollständigkeit halber ausgeführt.

Tabelle 20 Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den theoretischen Oszillatorenstärken

Kation	Uebergang	Q^2	ν	$f_{exp.}$	$f_{th.}$	k
I	1/6→2/5	0,65	36'500	0,062	0,26	0,238
II	9→3	0,58	23'500	0,031	0,15	0,207
	2→3	1,23	29'600	0,033	0,39	0,085
	9→8	1,44	35'500	0,521	0,55	0,947*
	(+10→3)					
	2→8	0,57	42'800	--		
III	3→11	1,86	21'900	0,158	0,44	0,359
	(+12→11)					
	13→11	0,84	31'550	0,140	0,29	0,483
	(+ 2→11)					
	12→4	1,22	33'550	0,248	0,44	0,564
IV	3→4	0,93	35'600	0,337	0,36	0,936*
	3→4	0,73	19'100	0,050	0,15	0,333
	12→4	1,10	25'800	0,105	0,31	0,339
	13→4	0,79	30'200	0,086	0,26	0,331
	3→11	1,90	32'650	0,866	0,67	1,293*
V	--					
VI	12→4	0,60	16'450	0,029	0,11	0,264
	13→4	0,18	25'200	0,043	0,05	0,860*
	3→4	1,65	30'200	0,261	0,54	0,483
	14→4	0,08	32'250	0,276	0,65	0,425
	12→11	1,72	33'250			
VII	4→5	1,00	17'850	0,018	0,19	0,095
	15→5	0,43	20'000	0,013	0,09	0,144
	16→5	1,37	24'400	0,090	0,36	0,250

Die aus den 19 Wertepaaren nach der Methode der kleinsten Quadrate⁴⁵⁾ berechnete Regressionsgerade von $f_{\text{exp.}}$ auf $f_{\text{th.}}$ hat die Form (28).

$$f_{\text{exp.}} = -0,118 + 0,90 \cdot f_{\text{th.}} \quad (28)$$

Sie wurde ebenfalls in der Fig. 28 graphisch dargestellt (Strich-Punkt - Linie). Eine Streuungszerlegung ergibt eine gute Korrelation (signifikant an der 99,9%-Schwelle), überraschend gut, wenn man bedenkt, dass dem Modell, das zur Berechnung der $f_{\text{th.}}$ -Werte verwendet wurde, sehr stark vereinfachende Annahmen zur Grunde liegen, die sich auf $f_{\text{th.}}$ stärker auswirken müssen als auf $\Delta E'$.

Vernachlässigt man die vier Wertepaare (leere Kreise in Fig. 28, besternte Werte in Tab. 20), für die der Faktor k grösser ist als 0,6 ($\frac{f_{\text{exp.}}}{f_{\text{th.}}} > 0,6$) und berechnet wiederum die Regressionsgerade, so besitzt diese bei einer etwas besseren Signifikanz die Form (29). Drei der vier Wertepaare mit extrem hohem k -Wert gehören zu den drei intensivsten Banden der Kationen-Spektren, für die anscheinend die Linearität der Beziehung (4) nicht mehr gilt, das vierte Wertepaar gehört zur Bande (13→4) des Kations VI, die auch bezüglich $\bar{\nu}$ -Wert nur mit Vorbehalt zugeordnet wurde (vgl. γ -Wert in Tab. 19).

$$f_{\text{exp.}} = -0,0084 + 0,396 \cdot f_{\text{th.}} \quad (29)$$

Diese verbesserte Regressionsgerade geht praktisch durch den Nullpunkt und kann deshalb durch die Gerade der Formel (30) ersetzt werden.

$$f_{\text{exp.}} = (0,376 \pm 0,1) \cdot f_{\text{th.}} \quad (30)$$

Die Standardabweichung der k -Werte $s_k = \pm 0,1$ wurde aus den 15 nicht besternten k -Werten der Tab. 20 berechnet und mit gestrichelten Linien in Fig. 28 dargestellt.

4.2.4 Bezeichnung der angeregten Zustände.

In Fig. 25 wurden nach der im Abschnitt 1.4 kurz erläuterten Nomenklatur auf Grund folgender Ueberlegungen die B- und L-Zustände bestimmten Uebergängen zugeordnet:

1. Die B- und L-Zustände entsprechen Uebergängen zwischen den zwei obersten besetzten Niveaus.
2. Die L-Zustände entsprechen immer Uebergängen kleinerer Uebergangsenergie als die B-Zustände²⁴⁾.

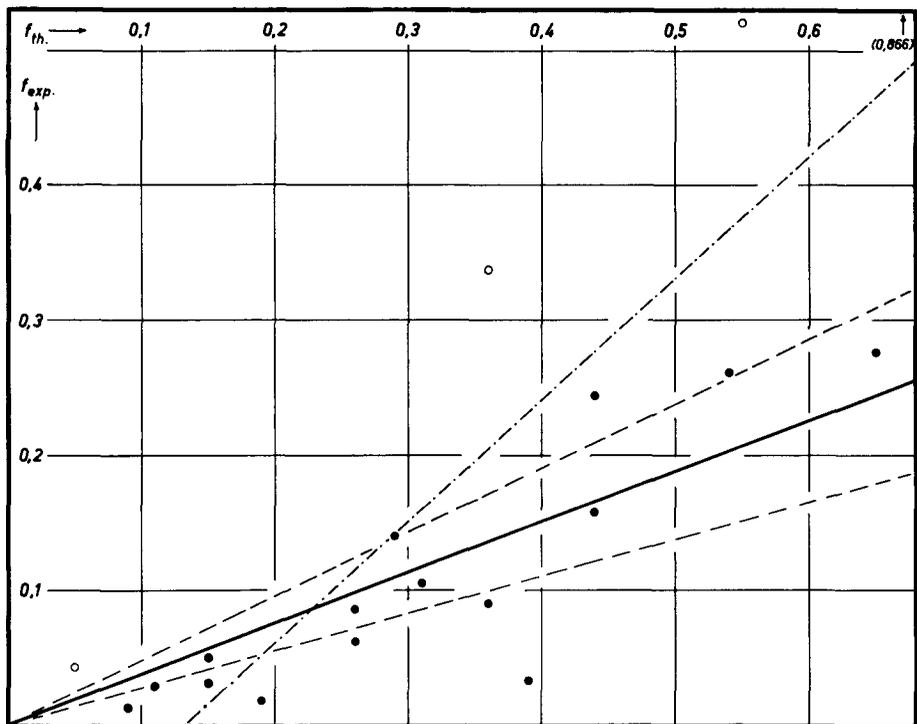


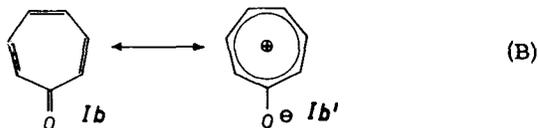
Fig. 28 Korrelation der experimentell bestimmten mit den theoretischen Oszillationsstärken für 19 Wertepaare

3. Die Polarisationsrichtung der a- bzw. b-Zustände wurde an Hand des Polarisationsdiagrammes (nach J. R. Platt²⁴⁾) bestimmt, wobei folgende Analogien im Polarisationsdiagramm zwischen Kationen und Kohlenwasserstoffen benützt werden: Kation II - Naphtalin, Kation III - Phenantren, Kation IV und Kation VI - Anthracen, Kation VII - Triphenylen.

Auf Grund der obigen Kriterien konnten gewisse Uebergänge entsprechend der Nomenklatur nach J. R. Platt²⁴⁾ eindeutig benannt und in Fig. 25 so bezeichnet werden. Eine Entscheidung, ob die langwelligste Bande des Tropylium-Kations I dem L_a - oder dem L_b -Zustand entspricht, konnte nicht getroffen werden. Da das bei den Kohlenwasserstoffen beim Uebergang von Naphtalin zum Anthracen auftretende "crossing" zwischen den L_a - und den L_b -Zuständen²⁵⁾ bei den analogen Kationen fehlt, steht nicht fest, ob es hier beim Uebergang vom Kation I zum Kation II auftritt oder ganz fehlt.

4.3 IR-Banden der Troponone

Für die benzoligen Troponone kann ganz allgemein die Mesomerie (B) formuliert werden (vgl. Abschnitt 1.2).



Das Gewicht, das der Grenzstruktur Ib' innerhalb dieser Mesomerie zukommt, drückt sich in der Polarisierung der C=O - Bindung aus. Ein Mass für die Polarisierung dieser Bindung ist die Frequenz der betreffenden Schwingungsbande im IR-Spektrum. Andererseits darf angenommen werden, dass das Gewicht der Grenzstruktur Ib' der Stabilität des Konjugationssystems, wie es in den entsprechenden Kationen vorliegt, ungefähr proportional ist. Diese Stabilität geht ihrerseits dem "pK"-Wert der Kationen parallel, wie es im Abschnitt 4.2 diskutiert wurde.

Es wäre nun interessant, auf Grund der Werte der Tab. 2 und 3 zu untersuchen, ob eine Korrelation zwischen dem "pK"-Wert des Kations und der Frequenz der C=O - Bande des entsprechenden Tropon besteht.

Leider musste auf eine solche Diskussion aus folgenden Gründen verzichtet werden:

1. Ausser bei den Troponen IVb und VIIb werden bei allen Troponen im Carbonylgebiet des IR-Spektrums zwei Banden angegeben. Beim 4,5-Benztropon konnte auch auf Grund einer ganzen Reihe von Derivaten nicht sicher entschieden werden, welche der beiden Banden diejenige der C=O - Schwingung sei³³⁾. Auch bei den andern Troponen kann darüber keine eindeutige Entscheidung getroffen werden.
2. Falls eine Resonanzabstossung zwischen C=C - und C=O - Schwingung wirksam wäre, was bei der starken Kopplung der beiden Schwingungen durchaus möglich ist, wäre eine Korrelation, wie sie oben angedeutet wurde, insofern gegenstandslos, als dann die beobachteten Frequenzen kein einfaches Mass für die Polarisierung der C=O - Bindung mehr darstellen.

5. PRAEPARATIVER TEIL

Die UV-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Spektrophotometer Modell Beckman DK 1 aufgenommen, die IR-Spektren auf einem Perkin-Elmer-Spektrographen (Mod. 21).

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Schmelzpunkts-Mikroskop nach Kofler bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der hiesigen Laboratorien (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

5.1 Darstellung des (2', 3'-Naphto-)4, 5-tropons VIb

5.1.1 2, 7-Dicarbäthoxy-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropon XX.

6, 0 g Naphtalindialdehyd-(2, 3) XVIII⁵⁵⁾ wurden in 50 ml Methanol gelöst, 7, 2 g Acetondicarbonsäure-diäthylester XIX (10% Ueberschuss) und 20 Tropfen Piperidin zugefügt und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur im Erlenmeyer mit Magnetrührer 4 Std. gerührt. Der sich bildende Niederschlag wurde abgenutscht und am Wasserstrahlvakuum getrocknet: 8, 0 g Rohausbeute.

1 g des Rohproduktes wurde in Benzol gelöst und an 30 g Alox (Akt. I) mit Benzol chromatographiert. Aus der gelblichen benzolischen Lösung kristallisierten schöne, gelbe, klare Kristalle aus:

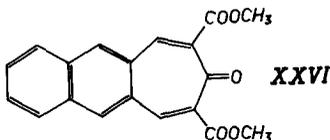
2, 7-Dicarbäthoxy-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropon XX $C_{21}H_{18}O_5$
Smp. = 168°.

Die Kristalle lösen sich in 60% Schwefelsäure mit orange-roter Farbe.

UV-Spektrum	$\lambda_{\max.}$	270	306	354	478
(in 60% Schwefelsäure)	$\log \epsilon_{\max.}$	4, 28	4, 10	4, 90	4, 00

Analyse des analog hergestellten 2, 7-Dicarbomethoxy-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropon XXVI $C_{19}H_{14}O_5$ Smp. = 215°:

ber.	C 70, 80 %	H 4, 35 %
gef.	C 70, 77 %	H 4, 45 %



55) W. Ried & H. Bodem, Ber. 89, 708 (1956).

5.1.2 2-Carboxy-(2',3'-Naphto-)4,5-tropon XXI.

2,0 g 2,7-Dicarbäthoxy-(2',3'-Naphto-)4,5-tropon (Rohprodukt) wurden mit 50 ml 5% methanolischer Kalilauge 30 min. unter Rückfluss verseift, die Lösung abfiltriert und das Ungelöste nochmals gleich behandelt. Die vereinigten methanolischen Lösungen wurden mit Eis versetzt und mit 2n Salzsäure neutralisiert, wobei ein zitronengelber flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und 2 mal aus Alkohol umkristallisiert:

2-Carboxy-(2',3'-Naphto-)4,5-tropon XXI $C_{16}H_{10}O_3$

Smp. = 250° (Lit. ³⁹): 252° - 255°.

Analyse: ber. C 76,79 % H 4,03 %

gef. C 76,99 % H 4,27 %

5.1.3 (2',3'-Naphto-)4,5-tropon VIb.

5,0 g 2,7-Dicarbäthoxy-(2',3'-Naphto-)4,5-tropon (Rohprodukt) wurden 6 mal mit je 100 ml 5% methanolischer Kalilauge während 4 Std. am Rückfluss gekocht, wobei jeweils die methanolische Lösung abdekantiert wurde. Die vereinigten basischen Lösungen wurden mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der verbleibenden basischen Lösung konnte die Monosäure XXI neben höher schmelzenden orange-roten Kristallen, die nicht näher untersucht wurden, gewonnen werden.

Die ätherische Lösung wurde eingedampft. Es verblieb 0,5 g Neutralteil. Eine Probe davon löste sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Zur weiteren Reinigung der Verbindung wurde die benzolische Lösung an 15 g Alox (Akt. I) chromatographiert, wobei zur Eluierung viel Benzol benötigt wurde. Nach dem Eindampfen erhielt man ein kristallines Produkt, das nach Sublimation am Hochvakuum bei 180° (Schwach gelbe Kristalle) einen Schmelzpunkt Smp. = 216° zeigt:

(2',3'-Naphto-)4,5-tropon VIb $C_{15}H_{10}O$

Analyse: ber. C 87,35 % H 4,89 %

gef. C 87,06 % H 4,84 %

UV-Spektren:

(in konz. Schwefelsäure)

(in Feinsprit)

} vgl. Fig. 12

IR-Spektrum: vgl. Fig. 30

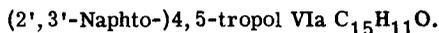
Das Naphtotropion VIb kann auch aus der Monosäure durch wiederholtes Kochen mit methanolischer Kalilauge gewonnen werden. Die Eluierung des Naphtotropions wird durch ein wenig Aether (Benzol: Aether 10 : 1) beschleunigt, doch ist das nur mit Benzol eluierte Produkt reiner.

5.2 Darstellung des (2', 3'-Naphto-)tropylium-Kations VI

5.2.1 (2', 3'-Naphto-)4, 5-tropol VIa.

100 mg Naphtotropion VIb wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, in einem mit einem Calciumchlorid-Rohr versehenen 10 ml - Erlenmeyer mit 20 ml Aether abs. verdünnt und das Reaktionsgefäß in einem Becherglas mit Eis gekühlt. Darauf wurden 100 mg Lithium-Aluminium-Hydrid fein pulverisiert beigegeben und unter Rühren (mit Magnetrührer) 4 Std. reagieren gelassen. Mit feuchtem Aether wurde das überschüssige Lithium-Aluminium-Hydrid zerstört, darauf der flockige Niederschlag abfiltriert und mit Aether ausgezogen. Die vereinigten Aetherlösungen wurden mit Wasser neutral gewaschen.

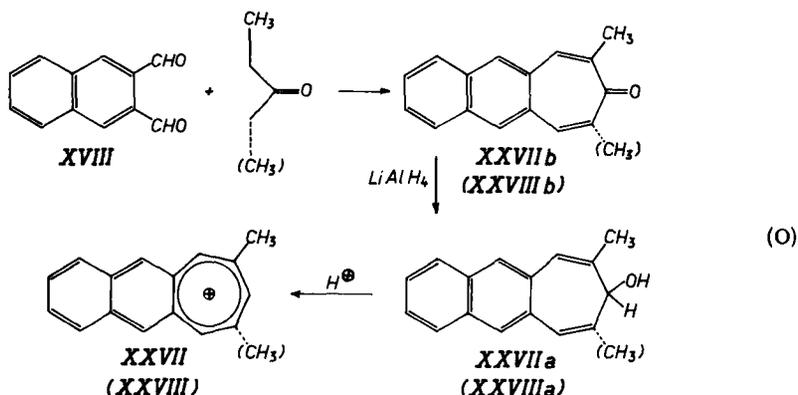
Unterschichtet man die Aetherlösung des Reduktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure so färbt sich diese sofort tiefblau. Die gleiche Färbung tritt ein bei Unterschichtung mit konz. Perchlorsäure. Die oben beschriebene Reduktion wurde mehrere Male durchgeführt, doch konnte nur in einem Fall das Naphtotropol VIa in Form grober gelber Kristalle aus Aether/Petrolaether auskristallisiert werden. Durch Sublimation wurden reinweisse Kristalle (mikroskopische Nadelchen) erhalten, die einen scharfen Schmelzpunkt Smp. = 181° zeigen:



Die gewonnene Menge genügte für die Aufnahme eines UV-Spektrums in 70% Schwefelsäure (vgl. Fig. 9) und zur Bestimmung des "pK"-Wertes (vgl. Abschnitt 2.6), leider aber nicht zur Ausführung einer Analyse. Zur Aufnahme des Spektrums wurde das Naphtotropol VIa zuerst in Aether gelöst, da sich die Kristalle im direkten Kontakt mit konz. Schwefelsäure schwärzlich verfärben. Der Aether wurde, nachdem er mit 70% Schwefelsäure versetzt worden war, abgedampft.

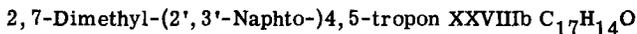
5.2.2 2-Methyl- und 2, 7-Dimethyl-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropol XXVIIa u. XXVIIIa.

Da von den zur Aufnahme des (2', 3'-Naphto-)tropylium-Spektrums verwendeten Kristallen von (2', 3'-Naphto-)4, 5-tropol keine Analyse erhalten wurde, wurden zum Vergleich mit obigem Spektrum jene der leichter zugänglichen Methylderivate 2-Methyl- und 2, 7-Dimethyl-(2', 3'-Naphto-)tropylium-Kationen herbeigezogen (vgl. Reaktionsschema (O)).



2, 7-Dimethyl-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropol XXVIIIa.

Zur Lösung von 3, 6 g Naphtalindialdehyd XVIII und 1, 8 g Diäthylketon in 10 ml Methanol wurden 8 ml 2n methanolische Natronlauge zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde während 3 Tagen bei Zimmertemperatur gerührt und dann der gelbliche Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaliger Sublimation zeigen die leicht gelblichen Kristalle einen Schmelzpunkt Smp. = 193⁰:



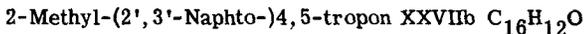
Analyse: ber. C 87, 15 % H 6, 02 %
gef. C 87, 18 % H 6, 17 %

Mit Lithium-Aluminium-Hydrid wurde reduziert und wie oben aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Aethers wurde ein weisses kristallines Produkt erhalten:



2-Methyl-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropol XXVIIa.

Zu einer Lösung von 3, 6 g Naphtalindialdehyd XVIII und 1, 6 g Methyläthylketon in 50 ml Methanol wurden 4 ml 2n methanolische Natronlauge zugegeben, worauf das Reaktionsgemisch während 4 min. am Rückfluss gekocht und über Nacht stehen gelassen wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Produkt durch Chromatographie mit Benzol an Alox (Akt. I) gereinigt. Nach der Sublimation zeigt das reine Produkt einen Schmelzpunkt Smp. = 211⁰:



Analyse: ber. C 87, 25 % H 5, 49 %
gef. C 87, 11 % H 5, 57 %

Wie oben wurde mit Lithium-Aluminium-Hydrid reduziert, wobei wiederum ein weisses kristallines Produkt erhalten wurde:

2-Methyl-(2', 3'-Naphto-)4, 5-tropol XXVIIa.

Die Spektren der 3 Naphtotropole in Schwefelsäure werden in Fig. 29 miteinander verglichen und stützen zusammen mit dem eindeutigen Verlauf der Reduktion mittels Lithium-Aluminium-Hydrid an Troponen die Behauptung genügend, dass es sich bei den bei 181° schmelzenden Kristallen wirklich um Naphtotropol VIa handelt.

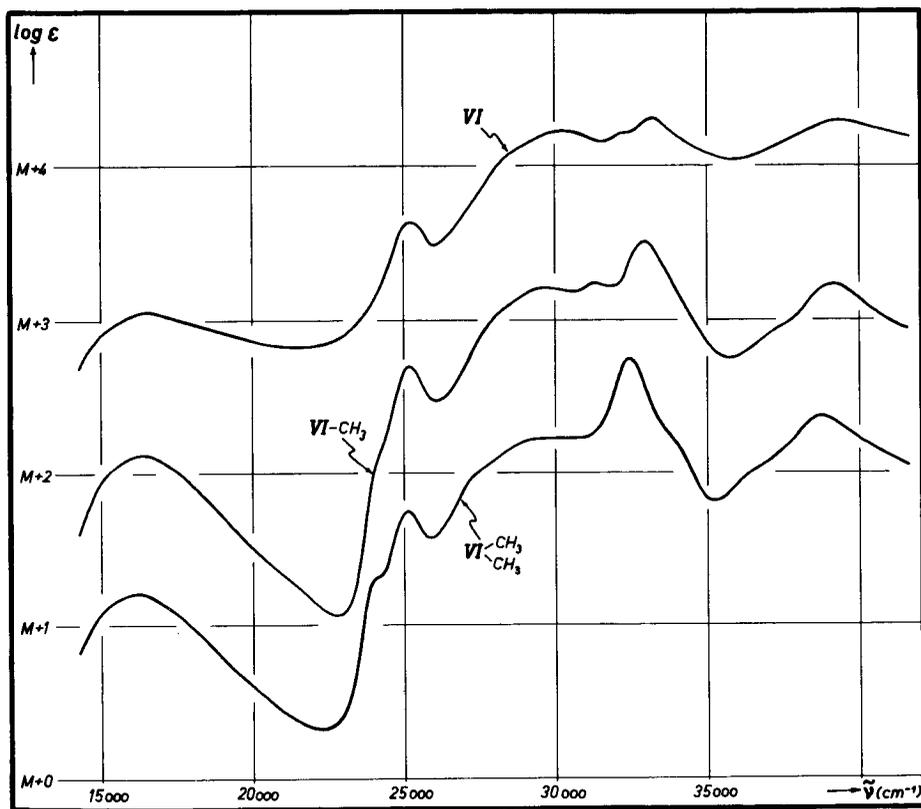


Fig. 29 UV-Spektren des (2', 3'-Naphto-)tropylium-Kations (M = 0) und zweier Derivate: des 2-Methyl-(2', 3'-Naphto-)tropylium-Kations XXVII (M = 1) und des 2, 7-Dimethyl-(2', 3'-Naphto-) tropylium-Kations XXVIII (M = 2).

5.3 Darstellung des 1,2;3,4-Dibenztroplium-Kations IV

Nach Angaben von J. W. Cook, J. Jack & J. D. Loudon^{34b)} wurde das 2,3;4,5-Dibenztropol-(1) IIIb hergestellt, welches einen Schmelzpunkt Smp. = 83° - 85° zeigt.

UV-Spektren:

(in konz. Schwefelsäure) }
(in Feinsprit) } vgl. Fig. 11.

Analyse (C₁₅H₁₀O): ber. C 87,35 % H 4,89 %
gef. C 87,21 % H 4,71 %

IR-Spektrum: vgl. Fig. 31

Eine Lösung von 100 mg Dibenztropol IIIb in 10 ml abs. Aether wurde zu einer Suspension von 100 mg Lithium-Aluminium-Hydrid in 10 ml abs. Aether zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 2/2 Std. bei 0°C gerührt worden war, wurde es in der für (2',3'-Naphto-)4,5-tropol beschriebenen Weise aufgearbeitet. Nach der Reinigung durch Chromatographie mit Aether-Benzol an Alox (Akt. I) kristallisierte nach Abdampfen des Lösungsmittels das anfänglich ölige Produkt bei -20°C aus. Durch Umkristallisieren aus Pentan bei -20°C konnten weisse Kristalle mit einem Schmelzpunkt Smp. = 87° - 89° gewonnen werden:

2,3;4,5-Dibenztropol-(1) IIIa C₁₅H₁₂O

Analyse: ber. C 86,51 % H 5,81 %
gef. C 86,57 % H 5,70 %

UV-Spektrum:

(in konz. Schwefelsäure): vgl. Fig. 6.

IR-Spektrum: vgl. Fig. 32

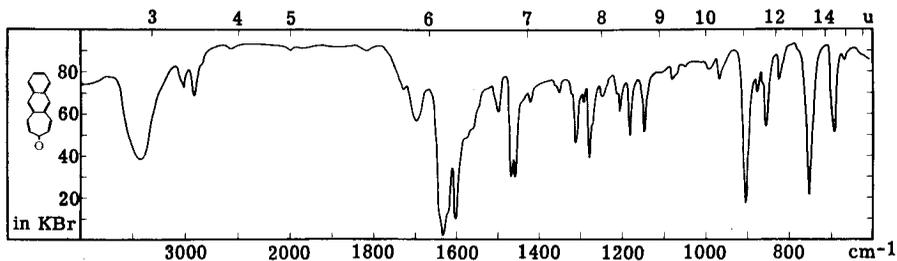


Fig. 30 IR-Spektrum des (2',3'-Naphtho)-4,5-tropons VIb in KBr

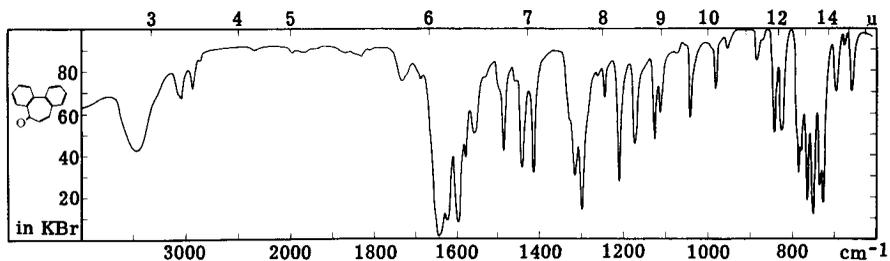


Fig. 31 IR-Spektrum des 2,3;4,5-Dibenztropons IIIb in KBr

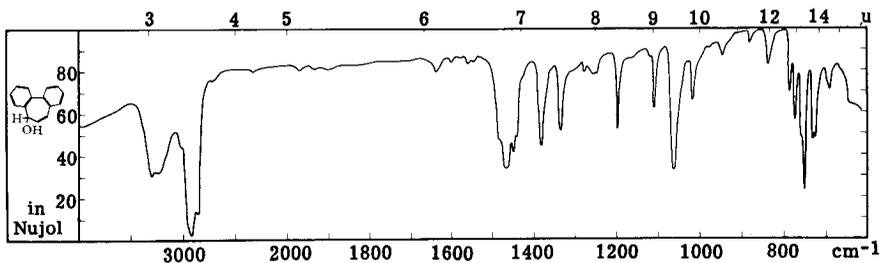


Fig. 32 IR-Spektrum des 2,3;4,5-Dibenztropols IIIa in Nujol

Meinem Kameraden Hansruedi Strauss danke ich herzlich für seine Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Herrn W. Manser danke ich für die Ausführung der Elementaranalysen und Fräulein V. Klopstein für die Aufnahme der IR-Spektren.

Lebenslauf

Ich wurde am 30. Januar 1932 in Affoltern a/A. geboren. Dort besuchte ich die Primarschule und anschliessend in Zürich das Kantonale Gymnasium, das ich im Herbst 1950 mit der Maturität Typus B abschloss.

An der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich absolvierte ich das Studium an der Abt. X und erhielt im Herbst 1955 das Diplom als Naturwissenschaftler. Seither arbeite ich am organisch-chemischen Laboratorium von Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka und Herrn Prof. Dr. V. Prelog an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner unter anderem die vorliegende Promotionsarbeit ausführte.

Zürich, im November 1959

Gustave Naville