

treffwahrscheinlichkeiten der $^{12}\text{CO}_2$ - und $^{13}\text{CO}_2$ -Molekeln bezüglich der absorbierenden Flüssigkeitsoberfläche zurückführen.

Die gemessene Isotopenfraktionierung ist als bisher zu wenig beachtete Fehlerquelle bei der exakten Bestimmung relativer Unterschiede im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis natürlicher kohlenstoffhaltiger Materialien von praktischer Bedeutung. Bei einer totalen Schwankungsbreite des natürlichen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses von etwa 50‰ können bei unvollständiger Überführung des zu reinigenden CO_2 in BaCO_3 bis zu 14‰ zu niedrige $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse erhalten werden.

Von besonderem Interesse ist die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen durch alkalische Absorption von CO_2 im Hinblick auf die Assimilation der Luftkohlenensäure durch grüne Pflanzen, die, wie sich schon früher zeigte, von einer ähnlichen Isotopenfraktionierung begleitet ist, über deren Ursprung aber bis jetzt noch nichts bekannt wurde. Es ist durchaus möglich, dass beide Isotopenfraktionierungen nach demselben oben erwähnten Mechanismus erfolgen, was durch Bestimmung des bei der Assimilation wirksamen Fraktionierungsfaktors weiter abgeklärt werden soll.

Der *Eidgenössischen Volkswirtschaftsstiftung*, welche die Mittel für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle hierfür bestens gedankt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

130. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

99. Mitteilung¹⁾.

Die basischen Eigenschaften der Azulene (Teil I)

von Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber.

(14. III. 52.)

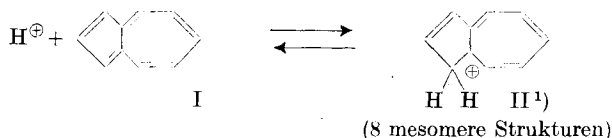
Die Löslichkeit von Azulenen in starken Säuren, insbesondere in Phosphorsäure, ist eine schon lange bekannte Erscheinung. In einer vorläufigen Mitteilung wurde vor kurzem²⁾ darauf hingewiesen, dass es sich hier um ein Säure-Basen-Gleichgewicht handeln muss und dass Lösungen von Azulen (I) in starken Säuren Kationen vom Typus (II) enthalten müssen. Auf dieser Basis lässt sich insbesondere die früher für die Verteilung substituierter Azulene zwischen organischen Lösungsmitteln und Säure festgestellte Abhängigkeit von der Protonenaktivität des sauren Mediums³⁾ zwanglos erklären. In dieser Arbeit

¹⁾ 98. Mitteilung: *Helv.* **34**, 2338 (1951).

²⁾ *Pl. A. Plattner*, *Chim.* **4**, 260 (1950).

³⁾ *Pl. A. Plattner*, *E. Heilbronner & S. Weber*, *Helv.* **32**, 574 (1949); **33**, 1663 (1950); *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst & L. Marti*, *Helv.* **33**, 2452 (1949).

werden weitere experimentelle Tatsachen zur Stützung dieser Annahme bekanntgegeben.



Die Löslichkeit der Azulenkohlenwasserstoffe in starken Mineralsäuren wurde erstmals von *Sherndal* beobachtet und eingehend beschrieben²⁾. Nach *Sherndal* löst sich das Azulen des Cubeben-Öls in konz. Phosphorsäure und in 60-proz. Schwefelsäure unter Farbumschlag von Blau nach Gelb. Die dabei entstehenden Lösungen weisen eine starke Fluoreszenz auf. Das Azulen kann daraus erst nach Verdünnen mit Wasser, wobei die blaue Farbe wieder auftritt, mit Benzin extrahiert werden.

Nach eigenen Beobachtungen löst sich Guaj-azulen auch in 36-proz. Salzsäure, 40-proz. Bromwasserstoffsäure und in 70-proz. Perchlorsäure. Aus keiner dieser Lösungen kann Azulen mit Benzin extrahiert werden. Dies ist erst nach Verdünnung mit Wasser oder Alkohol möglich³⁾. Im letzteren Fall kann durch abwechselndes Zugeben von Alkohol und Säure die Farbe der Lösung von Gelb nach Blau und umgekehrt verschoben werden, was auf ein Gleichgewicht zwischen der blauen und der gelben Form des Azulens schliessen lässt.

Im Zusammenhang mit der Löslichkeit der Azulene in starken Säuren ist es von Interesse, dass man beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über kristallisiertes Guaj-azulen Zerfliessen der blauschwarzen Kristalle beobachtet, wobei ein erst violettes, dann braunes Öl entsteht, das beim Stehenlassen an der Luft Chlorwasserstoff wieder abgibt, sodass zuletzt das kristallisierte Guaj-azulen zurückgehalten wird. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Guaj-azulenlösung tritt dagegen keine Entfärbung ein²⁾.

Ein Sonderfall ist die Reaktion von Guaj-azulen mit Ferrocyanwasserstoffsäure, bei der ein festes weisses Produkt entsteht, das durch Wasser hydrolysiert wird⁴⁾.

Analog geben alkoholische Lösungen von Azulenen Fällungen mit Phosphorwolframsäure und einigen Schwermetallsalzen.

Auf Unterschiede in der Säurelöslichkeit verschieden substituierter Azulene hat bereits *Ruzicka* hingewiesen⁵⁾. So soll z. B. Cham-

¹⁾ Die Argumente, die für eine der Formel II entsprechende Struktur sprechen, sind in der folgenden Arbeit dieser Reihe diskutiert: *E. Heilbronner & M. Simonetta*, *Helv.* **35**, 1049 (1952).

²⁾ *A. E. Sherndal*, *Am. Soc.* **37**, 167, 1537 (1915).

³⁾ *Pl. A. Plattner*, Habilitationsschrift, ETH. Zürich (1943).

⁴⁾ *S. Ruhemann & K. Lewy*, *B.* **60**, 2459 (1927).

⁵⁾ *L. Ruzicka & E. A. Rudolph*, *Helv.* **9**, 133 (1926); *L. Ruzicka & A. J. Haagen-Smit*, *Helv.* **14**, 1107 (1931).

azulen leichter mit konz. Phosphorsäure reagieren als Guaj-azulen, und dieses wiederum leichter als Se-Guaj-azulen. In den Arbeiten *Ruzicka's* findet man die Ansicht vertreten, dass die Bildung der „Phosphorsäureverbindungen“ mit unterschiedlicher Geschwindigkeit vor sich gehe, dass also die Leichtigkeit, mit der ein gegebenes Azulen mit der Säure reagiert, nicht eine Frage des Gleichgewichtes, sondern der Reaktionsgeschwindigkeit sei. Für die gegenteilige Auffassung sprechen jedoch bereits die Arbeiten von *Willstaedt*¹⁾ über das Lactaro-violin, einen Azulen-aldehyd²⁾, der schon mit verdünnter Salzsäure reagiert. Hier liess sich das Gleichgewicht zwischen dem Aldehyd und seiner „Phosphorsäureverbindung“ durch Säure- oder Wasserzusatz nach Belieben verschieben. Auf analoge Versuche an Guaj-azulen im System Säure-Alkohol, sowie auf die Verwendung des unterschiedlichen Verhaltens der Azulene zur präparativen Trennung von Gemischen³⁾ ist bereits hingewiesen worden.

Säure-Basen-Gleichgewichte zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und den zu ihnen konjugierten Ionen sind in letzter Zeit wiederholt bearbeitet worden⁴⁾. Die Theorien, die zu einer Deutung der Resultate in Funktion der Struktur des Ions⁵⁾ führen, sind noch zu stark im Fluss, als dass heute eindeutige Aussagen gemacht werden könnten. In diesem Zusammenhang bilden die Azulene einen günstigen Ausnahmefall, da bei ihnen die Azulenium-ionen gegenüber den Kohlenwasserstoffen relativ stabil sind und deshalb leichter untersucht werden können.

Spektroskopische Untersuchung.

Das augenfälligste Merkmal, das man beim Auflösen von Azulenen in Säuren beobachtet, ist das Verschwinden der blauen Farbe. Die Lösungen sind je nach Substitution und Konzentration gelb, braun oder rötlich. Es lag deshalb auf der Hand, vor allem Spektren der Azulenium-ionen aufzunehmen. In Figur 1 ist das Absorptionsspektrum des Azulens in Petroläther im Bereich von 200 m μ bis 400 m μ zusammen mit dem Spektrum des Azulenium-ions in 50-proz. Schwefelsäure dargestellt. Es fällt sofort auf, dass eine tiefgreifende Veränderung des Elektronensystems vor sich gegangen sein muss, da es sich hier

¹⁾ *H. Willstaedt*, B. **68**, 333 (1935).

²⁾ *P. Karrer, Ruckstuhl & E. Zbinden*, Helv. **28**, 1176 (1945); *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner*, Exper. **1**, 233 (1945).

³⁾ *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber*, Helv. **33**, 1663 (1950). Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur betreffend die Reaktion der Azulene mit Säuren findet sich in der Dissertation von *S. Weber*. Diss. ETH. Zürich (im Druck).

⁴⁾ Vgl. vor allem: *H. C. Brown & J. Brady*, Am. Soc. **71**, 3573 (1949); *L. J. Andrews & R. M. Keefer*, Am. Soc. **71**, 3644 (1949); *D. A. McCaulay & A. P. Lien*, Am. Soc. **73**, 2013 (1951).

⁵⁾ Vgl. *M. J. S. Dewar*, Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 168, Oxford 1949.

nicht um die bei andern aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtete Glättung des Spektrums, als eine Folge der hohen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, handeln kann¹⁾.

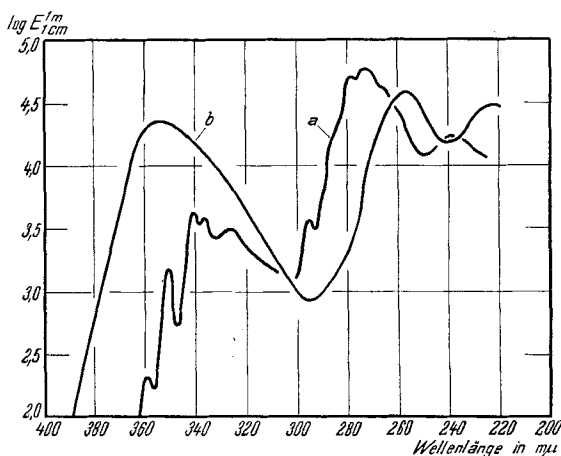


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektrum des Azulens.

a) in Petroläther. b) in 50-proz. Schwefelsäure.

Während Azulene im sichtbaren Spektralbereich ein Absorptionsmaximum bei 580 $m\mu$ besitzt ($E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} = 349$)²⁾, das für die blaue Farbe dieser Verbindung verantwortlich ist, weist das entsprechende Ion keine Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet mehr auf. Die gelbe Farbe rührt von dem Ausläufer der langwelligsten Bande des Ions her, die ihr Maximum bei 352 $m\mu$ ($\log E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} = 4,35$) besitzt. Es ist also, in gewissem Sinn, eine hypochrome Verschiebung des Spektrums um 228 $m\mu$ eingetreten³⁾. Im Gegensatz hierzu ist beim Lösen anderer⁴⁾ aromatischer Kohlenwasserstoffe in Mineralsäuren fast immer eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen beobachtet worden, wobei allerdings nie eine solch drastische Änderung des Spektrums stattfindet⁵⁾.

In Fig. 2 sind die Absorptionsspektren des 2-Methyl-azulens und seines Ions dargestellt, in Fig. 3 die analogen Spektren für das Guaj-

1) F. Bandow, *Bioch. Z.* **301**, 37 (1939).

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

3) Der Ausdruck „hypochrome Verschiebung“ ist in Anbetracht des Bildes, das wir uns von der Reaktion der Azulene mit Säuren machen, nicht ganz gerechtfertigt, da es sich nicht um eine kleine Störung einer Molekel durch Substitution oder Lösungsmittelfeffekte handelt, sondern um einen Übergang in ein völlig anders geartetes Elektronensystem.

4) Hierunter sollen vor allem sogenannte „alternate hydrocarbons“ im Sinne C. A. Coulson's verstanden werden.

5) Eine Ausnahme bildet hier das Perylen. Vgl. M. Pestemer, A. J. K. Schmidt, L. Schmidt-Wilgüt & F. Manchen, *M.* **71**, 432 (1938).

azulen in Petroläther, 50-proz. und 96-proz. Schwefelsäure und 97-proz. Ameisensäure. Die Verhältnisse sind durch die Substitution mit Alkyl-resten nicht verändert worden. Das langwelligste Absorptionsmaximum des entsprechenden Azulens fehlt dem Ion, dessen langwelligste Absorption beim 2-Methyl-azulen bei $369 \text{ m}\mu$ ($\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}} = 4,29$), beim Guaj-azulen bei $357 \text{ m}\mu$ ($\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}} = 4,07$) liegt, wenn 50-proz. Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet wird.

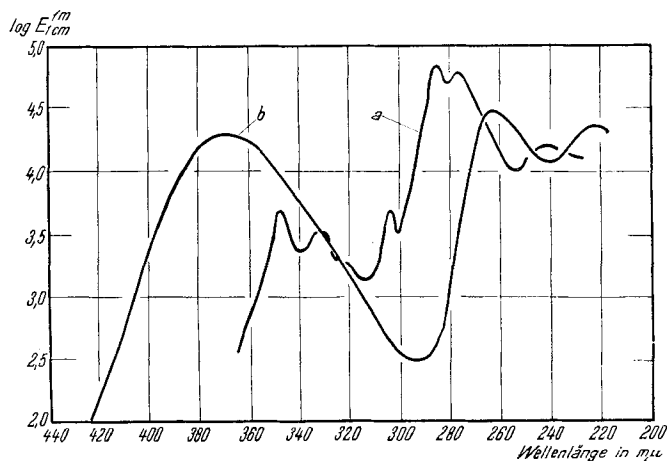


Fig. 2.

UV.-Absorptionsspektrum des 2-Methyl-azulens.

a) in Petroläther. b) in 50-proz. Schwefelsäure.

Die Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums beim Übergang des freien Kohlenwasserstoffes in sein konjugiertes Ion sind für die drei behandelten Beispiele in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Langwelligste Absorptionsmaxima von Azulenium-ionen.

Azulen	Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums im:		Differenz
	Kohlenwasserstoff	Ion	
Azulen	580 $\text{m}\mu$	352 $\text{m}\mu$	228 $\text{m}\mu$
Guaj-azulen	603 $\text{m}\mu$	357 $\text{m}\mu$	346 $\text{m}\mu$
2-Methyl-azulen	566 $\text{m}\mu$ ¹⁾	369 $\text{m}\mu$	197 $\text{m}\mu$

Wie aus den Fig. 1 bis 3 ersichtlich ist, haben die Absorptionskurven der drei untersuchten Azulenium-ionen den gleichen Charakter. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass das eintretende Proton in allen drei Ionen die gleiche Stelle besetzt und dass diesen Ionen demzufolge das gleiche π -Elektronensystem zukommt.

¹⁾ Mittelwert aus den Wellenlängen der Absorptionsmaxima No. 9 und 10 des 2-Methyl-azulens: *Pl. A. Platner & E. Heilbronner, Helv. 30, 910 (1947).*

Es war deshalb von Interesse, das Gleichgewicht Azulen-Azulenium-ion ebenfalls in homogenem Milieu und im Vergleich mit Basen bekannter Protonen-Affinität zu untersuchen.

Nach einigen orientierenden Versuchen wurde das System Äther-Ameisensäure als das zweckmässigste befunden, während als Vergleichsubstanzen o-Nitranilin und p-Nitranilin zur Verwendung kamen. Alkohole und Ester (vor allem Essigester), die zusammen mit Ameisensäure ebenfalls günstige Systeme für diese Untersuchungen abgegeben hätten, wurden wegen der Veresterungs- resp. Umesterungsmöglichkeit ausgeschlossen, obschon ihre höhere Dielektrizitätskonstante für eine Interpretation der Resultate günstiger gewesen wäre.

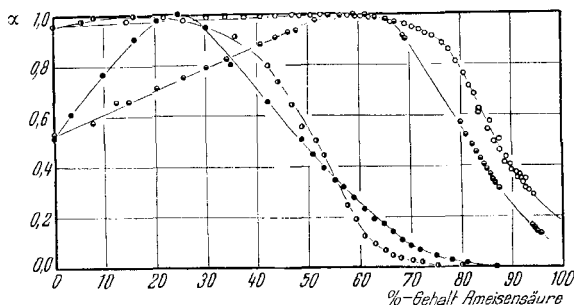


Fig. 4.

Vergleich der Umschlagsintervalle von Azulen, Guaj-azulen, p-Nitranilin und o-Nitranilin.
 o-o-o Azulen. □-□-□ Guaj-azulen. ●-●-● p-Nitranilin. ○-○-○ o-Nitranilin.
 (Die %-Angaben verstehen sich in Gewichtsprozenten. Als indifferentes Lösungsmittel wurde Äther verwendet.)

Das Resultat dieser Untersuchungen ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Werte $\alpha = D/D_s$ abgetragen. D bedeutet die optische Dichte der Lösung in Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels und D_s den Scheitelwert derselben (vgl. den experimentellen Teil). Die Abszisse entspricht den Gewichtsprozenten Ameisensäure des Lösungsmittels. Man sieht, dass die Umschlagsintervalle des Azulens und des Guaj-azulens ungefähr denjenigen von o-Nitranilin, resp. p-Nitranilin entsprechen. Von diesen beiden letzteren Substanzen ist der pK' -Wert von *Hammett* bestimmt worden, so dass wir die Möglichkeit haben, die Azulene mit diesen Verbindungen und damit mit andern bekannten Basen zu vergleichen. Es sei allerdings bemerkt, dass das System Ameisensäure-Äther nicht den Bedingungen entspricht, die für die volle Gültigkeit der von *Hammett* gemachten Voraussetzungen notwendig sind. Vor allem ist die Dielektrizitätskonstante zu klein, und die bei den Nitranilinen beobachteten, abnorm grossen Lösungsmittelleffekte beeinträchtigen die Genauigkeit, mit der die *Hammett'sche* Funktion H_0 für das vorliegende System bestimmt werden kann.

Geht man bei der Bestimmung der Funktion H_0 wie üblich vor¹⁾ und legt man den Messungen den pK' -Wert des p-Nitranilins, wie er in Säuren hoher Dielektrizitätskonstante gemessen wurde, nämlich als + 1,11 zu Grunde, so lassen sich die folgenden Werte für H_0 in Funktion der Zusammensetzung des Systems Äther-Ameisensäure angeben (siehe Tab. 2).

Tabelle 2.

Hammett'sche Säurefunktion: Äther-Ameisensäure.

% Äther	% Ameisensäure	H_0	% Äther	% Ameisensäure	H_0
65	35	+ 1,72	30	70	+ 0,11
60	40	+ 1,48	25	75	- 0,19
55	45	+ 1,28	20	80	- 0,45
50	50	+ 1,07	15	85	- 0,72
45	55	+ 0,86	10	90	- 1,01
40	60	+ 0,66	5	95	- 1,30
35	65	+ 0,42		100	- 1,69

Die H_0 -Werte wurden berechnet nach der Formel

$$H_0 = pK' + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}; \alpha = D/D_s.$$

Der pK' -Wert des o-Nitranilins ergibt sich daraus zu - 0,55. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem pK' -Wert dieser Verbindung in anderen Säuren (Tab. 3) zeigt augenfällig die Grösse der Fehler, die sich bei der Anwendung der *Hammett'schen* Methodik auf Systeme kleiner Dielektrizitätskonstante ergeben.

Tabelle 3.

pK' -Werte des o-Nitranilins, bezogen auf $pK'(p\text{-Nitranilin}) = + 1,11$.

Schwefelsäure — Wasser . . .	1)	- 0,13
Perchlorsäure — Wasser . . .	1)	- 0,19
Phosphorsäure — Wasser . . .	2)	- 0,10
Ameisensäure — Äther	diese Arbeit	- 0,55

Immerhin lässt sich zeigen, dass Azulene extrem basische Kohlenwasserstoffe sind, und aus der Steigung der Umschlagskurven lässt sich ablesen, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit nur ein Proton aufgenommen wird.

Leitfähigkeitsmessungen in Ameisensäure.

Schlesinger und Mitarbeiter haben auf die Verwendbarkeit von konz. Ameisensäure für die Messung von Leitfähigkeiten darin gelöster

¹⁾ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York 1940.

²⁾ E. Heilbronner & S. Weber, Helv. **32**, 1513 (1949).

Formiate hingewiesen¹⁾. Aus diesen Messungen ergibt sich, dass das Formiat-ion rund $\frac{4}{5}$ des Stromtransportes übernimmt, so dass die verschiedensten Formiate in Ameisensäure annähernd die gleiche Äquivalentleitfähigkeit aufweisen²⁾.

Wir haben diesen Umstand ausgenützt, um mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen erstens die Bildung eines Azulenium-ions nachzuweisen und zweitens zu bestimmen, wieviele Protonen an das Azulen-Gerüst gebunden werden.

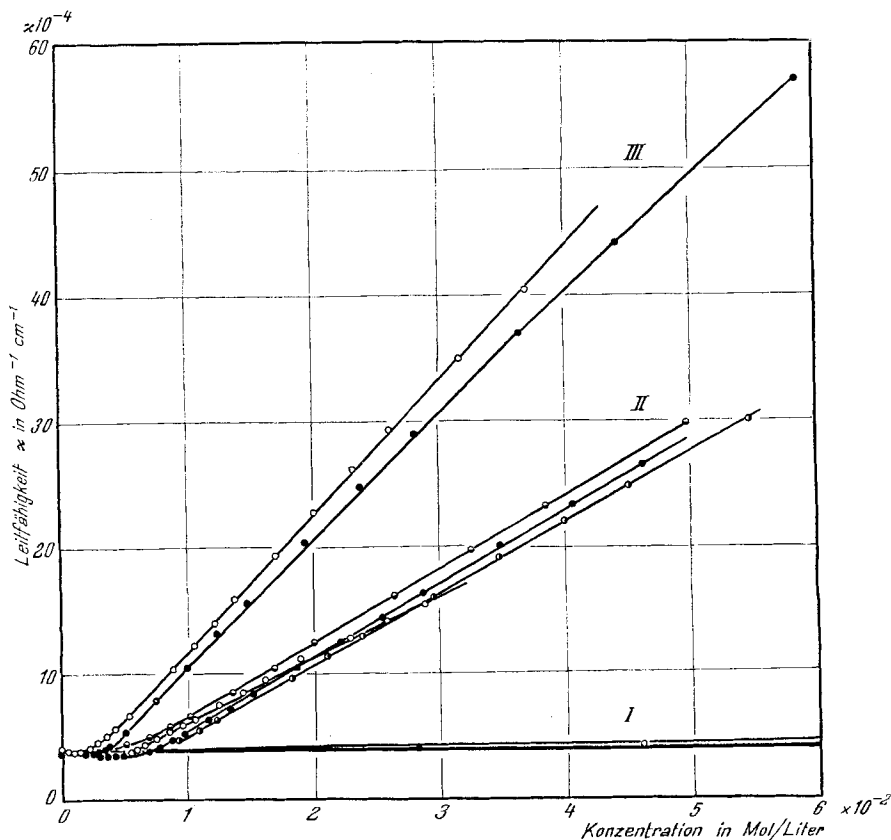


Fig. 5.

Spezifische Leitfähigkeiten verschiedener Verbindungen in ameisensaurer Lösung.

Gruppe I: ●—●—● Benzoesäure und Naphtalin.
○—○—○ Wasser.

Gruppe III: ○—○—○ Äthylendiamin.
●—●—● p-Phenylendiamin.

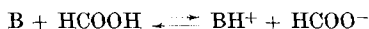
Gruppe II: ○—○—○ Anilin.

○—○—○ Triäthylamin.
○—○—○ p-Nitranilin.
●—●—● Guaj-azulen.

¹⁾ H. I. Schlesinger & R. P. Calvert, Am. Soc. **33**, 1924 (1911).

²⁾ H. I. Schlesinger & E. N. Bunting, Am. Soc. **41**, 1934 (1919).

In Fig. 5 ist die spezifische Leitfähigkeit verschiedener Verbindungen in 97-proz. Ameisensäure in Funktion der Molarität des gelösten Stoffes aufgetragen. Wie zu sehen ist, bilden Benzoesäure, Naphtalin und Wasser in Ameisensäure keine Ionen und können als „null-protonig“ in Ameisensäure bezeichnet werden. Anilin, Triäthylamin, p-Nitranilin und Guaj-azulen erhöhen die Leitfähigkeit entsprechend der Reaktion:



Wie bereits betont, übernimmt das Formiat den grössten Teil des Stromtransports, so dass all diese Verbindungen eng in einer Gruppe beieinander liegen (vgl. Tab. 4). Äthylendiamin und p-Phenylendiamin ergeben als zwei-protonige Basen erwartungsgemäss ungefähr die doppelte Steigung der Leitfähigkeitskurve. Der anormale Verlauf der Leitfähigkeitskurve bei kleinen Konzentrationen an Base, für welche die Leitfähigkeit des Systems zuerst abnimmt, lässt sich dadurch erklären, dass die Eigendissoziation der Ameisensäure durch den Zusatz einer Base zurückgedrängt wird. Dabei werden vor allem die gut leitenden Formonium-ionen (HCOOH_2^+) durch die weniger gut leitenden Ionen BH^+ ersetzt, so dass man zuerst ein Absinken der Leitfähigkeit beim Zusetzen der Base beobachtet.

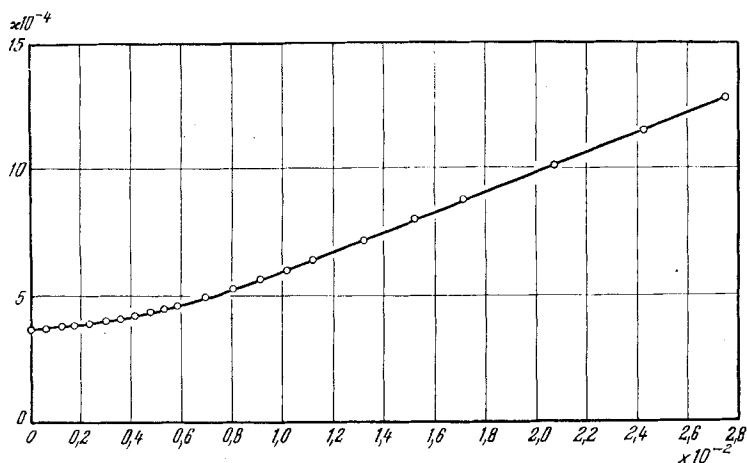


Fig. 6.

Spezifische Leitfähigkeit von Azulen in ameisenaurer Lösung.

In Fig. 6 ist die Leitfähigkeitskurve von Azulen separat aufgeführt, da sie im gleichen Maßstab wie Fig. 5 aufgetragen, eine Steigung von nur 70% der übrigen ein-protonigen Basen ergeben würde. Dies rührt davon her, dass Azulen in Ameisensäure nicht vollkommen in Form seines konjugierten Ions vorliegt (vgl. Fig. 4). Die molare Leit-

fähigkeit¹⁾ wurde aus dem linearen Teil der Leitfähigkeitskurven (Fig. 5 und 6) ermittelt. Diese Werte sind in Tab. 4 zusammengefasst:

Tabelle 4.
Molare Leitfähigkeit in 97-proz. Ameisensäure.

Verbindung	Zahl der eintretenden Protonen	Molare Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}/\text{Mol}$
Naphtalin	0	0,0
Benzoessäure	0	0,0
Anilin	1	55,7
Triäthylamin	1	58,2
p-Nitranilin	1	50,0
Guaj-azulen	1	58,2
Äthylendiamin	2	101,0
p-Phenylendiamin	2	106,8
Azulen	1	39,3
Azulen, korr. für Dissoz. ²⁾ . .		56

Versuchsweise wurde auch die molare Leitfähigkeit des Guaj-azulens in Schwefelsäuremonohydrat gemessen. Dabei fiel die schnelle Sulfurierung und Zersetzung des Azulens in diesem extrem sauren Milieu als besonders erschwerend ins Gewicht. Zwei unabhängige Messungen ergaben 77 und 79 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{Mol}^{-1}$ für die molare Leitfähigkeit des Guaj-azulens, doch dürfen diese Werte nur mit Vorbehalt aufgenommen werden. Sie sind von gleicher Grössenordnung wie die molaren Leitfähigkeiten von Ammoniak, Wasser, Äther usw. im gleichen Lösungsmittel.

Experimenteller Teil.

1. UV.-Absorptionsspektren. Die Spektren der Fig. 1 bis 3 wurden teils mit Hilfe eines *Hilger*-Quarzspektrographen (Type Medium), versehen mit einem *Spekker*-Photometer (*A. Hilger*, London), teils mit einem *Beckman*-Spektrophotometer (Modell DU) aufgenommen. Wie am Beispiel der Spektren des Guaj-azulens gezeigt werden konnte, liefern beide Methoden innerhalb der Fehlergrenzen identische Resultate. Als Vergleichslösungen wurden jeweils die Säuren entsprechender Konzentration gewählt. Das Abbrechen der Kurve (d), Fig. 3, ist dadurch bedingt, dass Ameisensäure unterhalb von 260 μ in Schichtdicken von 1 cm nicht mehr durchlässig ist.

Die Werte $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ sind mit Fehlern von $\pm 0,02$ Einheiten behaftet. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

2. Gleichgewicht $\text{Azulen} \rightleftharpoons \text{Azulenium-ion}$. a) *Kolorimetrische Messungen*. Die kolorimetrischen Messungen wurden zum Teil auf einem *Beckman*-Spektrophotometer (Modell DU), teils mit einem *Evelyn*-Kolorimeter durchgeführt, nachdem gezeigt werden konnte, dass beide Methoden, trotz verschiedener Intensitätsverteilung des Lichtes im angewandten Spektralbereich, innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte für den Parameter α ergaben.

¹⁾ Die molare Leitfähigkeit ist definiert als $d\kappa/dc$. Da sie stark von der Konzentration abhängt, wird sie allgemein für $c = 0$, d. h. bei unendlicher Verdünnung, angegeben. Wegen des anormalen Verlaufes der Leitfähigkeitskurven in der Gegend von $c = 0$ haben wir die oben angegebenen Werte aus dem linearen Teil unserer Kurven extrapoliert.

²⁾ Hierbei wurde, entsprechend den Resultaten der Messungen, die in Fig. 4 zusammengefasst sind, angenommen, dass das Azulen nur zu 70% in Form seines konjugierten Ions vorliegt.

Tabelle 5.

Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen.

Wasser		Anilin		Triäthylamin		p-Nitranilin	
C ¹⁾	κ ²⁾	C	κ	C	κ	C	κ
0,000	4,05 10 ⁻⁴	0,000 10 ⁻²	4,01 10 ⁻⁴	0,000 10 ⁻²	3,66 10 ⁻⁴	0,000 10 ⁻²	3,96 10 ⁻⁴
0,046	4,20	0,159	3,82	0,176	3,74	0,057	3,83
0,091	4,78	0,316	3,67	0,351	4,00	0,113	3,72
0,136	5,50	0,473	3,58	0,524	4,46	0,170	3,64
0,180	6,24	0,628	3,70	0,695	5,04	0,224	3,53
0,223	7,06	0,781	4,15	0,866	5,83	0,280	3,50
0,265	7,97	0,934	4,84	1,03	6,70	0,334	3,47
0,307	8,84	1,08	5,60	1,37	8,56	0,389	3,50
0,348	9,82	1,23	6,45	1,70	10,47	0,443	3,56
0,389	10,79	1,53	8,16	2,02	12,42	0,495	3,71
0,428	11,77	1,82	9,68	2,65	16,15	0,548	3,90
0,468	12,70	2,11	11,46	3,26	19,73	0,600	4,15
0,506	13,77	2,39	13,10	3,85	23,27	0,652	4,40
0,582	15,79	2,94	16,15	4,98	29,8	0,755	4,94
0,655	17,82	3,48	19,23	6,05	35,9	0,856	5,50
0,726	19,80	4,00	22,15	7,05	41,5	0,955	6,05
0,795	21,80	4,51	24,90			1,05	6,57
		5,48	30,16			1,25	7,63
		6,39	34,97			1,44	8,60
						1,62	9,54
						1,90	11,27
						2,29	12,84
						2,59	14,22
						2,85	15,50
Guaj-azulen		Azulen		Äthylendiamin		p-Phenylendiamin	
C	κ	C	κ	C	κ	C	κ
0,000 10 ⁻²	4,00 10 ⁻⁴	0,000 10 ⁻²	3,70 10 ⁻⁴	0,000 10 ⁻²	3,65 10 ⁻⁴	0,000 10 ⁻²	3,76 10 ⁻⁴
0,101	3,86	0,060	3,75	0,074	3,72	0,129	3,67
0,241	3,67	0,120	3,80	0,148	3,89	0,257	3,72
0,321	3,59	0,179	3,85	0,220	4,14	0,384	4,35
0,400	3,54	0,238	3,93	0,293	4,56	0,510	5,39
0,498	3,55	0,297	4,00	0,365	5,05	0,759	7,97
0,595	3,65	0,354	4,09	0,436	5,68	1,00	10,6
0,691	3,90	0,412	4,22	0,544	6,74	1,25	13,3
0,787	4,29	0,469	4,34	0,730	8,25	1,48	15,6
0,882	4,75	0,525	4,45	0,890	10,4	1,94	19,4
0,976	5,24	0,582	4,60	1,06	12,3	2,39	24,8
1,16	6,24	0,692	4,94	1,23	14,1	2,83	29,0
1,35	7,36	0,801	5,27	1,39	16,0	3,66	37,0
1,53	8,40	0,909	5,65	1,72	19,4	4,44	44,2
1,88	10,5	1,01	6,01	2,02	22,9	5,87	57,1
2,22	12,6	1,12	6,42	2,33	26,2		
2,55	14,5	1,32	7,22	2,62	29,4		
2,97	16,5	1,52	7,99	3,19	34,9		
3,49	20,1	1,71	8,75	3,72	40,7		
4,07	23,4	2,08	10,13				
4,63	26,6	2,43	11,50				
		2,75	12,77				

1) C = Konzentration in Mol/Liter. 2) κ = Leitfähigkeit in Ohm⁻¹ cm⁻¹.

Für die Messungen im *Evelyn*-Kolorimeter kamen die folgenden Filter zur Anwendung:

p- und o-Nitranilin: Filter „420“ (Durchlässigkeitsbereich 380 $m\mu$ bis 460 $m\mu$)
 Azulen und Guaj-azulen: Filter „540“ (Durchlässigkeitsbereich 515 $m\mu$ bis 570 $m\mu$)

In Anlehnung an die Arbeiten *Hammett's*¹⁾ wurde die Grösse α nach der Formel $\alpha = D/D_s$ berechnet. Dabei bedeutet D die optische Dichte²⁾ der Azulenlösung in Funktion der Zusammensetzung des Ameisensäure-Äthergemisches, D_s den maximalen Wert von D , der bei einer von der Art des Systems abhängigen Zusammensetzung des Gemisches durchlaufen wird (vgl. Fig. 4).

Für die Konzentrationsbereiche, innerhalb derer die Messungen dieser Arbeit ausgeführt wurden, ist die Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes geprüft worden. Einzig Guaj-azulen zeigte in Gemischen von Äther und Ameisensäure, die mehr als 50% Ameisensäure enthielten, kleine Abweichungen von der Proportionalität zwischen Konzentration und Absorption, indem die optische Dichte mit steigender Konzentration an Guaj-azulen stärker zunahm, als dem *Beer'schen* Gesetz entspricht.

b) *Leitfähigkeitsmessungen*. Die Ameisensäure, in der die Leitfähigkeit des Azulens, des Guaj-azulens und der Vergleichsubstanzen bestimmt wurde, hatte einen Smp. von $+3,5^\circ$ und enthielt, wie man aus den Leitfähigkeiten abschätzen kann, etwa 3 bis 3,5% Wasser.

Die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe einer *Wheatstone'schen* Brückenschaltung gemessen, deren Spannungsquelle ein 1kH-Oszillator (*Philips* GM 4260) bildete. Ein Metrohm-potentiometer (U37—10) diente als Messbrücke, und als Spannungsindikator wurde ein Röhrenverstärker mit magischem Auge verwendet. Die Messzelle, in der die Lösungen gemessen wurden, ist in Fig. 7 abgebildet. Diese Zelle befand sich in einem Thermostaten, der auf $25,0 \pm 0,3^\circ$ einreguliert war. Die Eichung der Zelle wurde mit Kaliumchlorid in der üblichen Weise vorgenommen, wobei sich ein Zellenfaktor von 1,29 ergab.

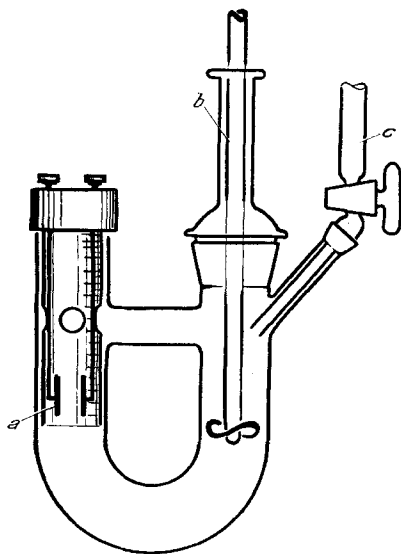


Fig. 7.

Messzelle für Leitfähigkeitsmessungen.

a) Platinelektroden. b) Zylinderschliff als Führung des Rührers. c) Bürette.

¹⁾ *L. P. Hammett & J. A. Deyrup*, Am. Soc. **54**, 2721 (1932).

²⁾ Unter optischer Dichte verstehen wir $D = \log J_0/J$.

Zusammenfassung.

Die Annahme, dass Lösungen von Azulenen in starken Säuren Kationen vom Typus II enthalten, wurde durch weitere experimentelle Tatsachen gestützt.

Die Absorptionsspektren der Kationen des Azulens, 2-Methylazulens und Guaj-azulens wurden aufgenommen und diskutiert. Die Basizität der Azulene wurde mit derjenigen bekannter Basen in Zusammenhang gebracht.

Die Wertigkeit des Azulenium-ions und des Guaj-azulenium-ions wurde aus Leitfähigkeitsmessungen in Ameisensäure ermittelt.

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

131. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

100. Mitteilung¹⁾.

Die basischen Eigenschaften der Azulene (Teil II)

von E. Heilbronner und M. Simonetta.

(14. III. 52.)

1. Einleitung.

Dank den Arbeiten von *Andrews & Keefer*²⁾ sowie *Brown & Brady*³⁾ hat sich die Erkenntnis von den basischen Eigenschaften⁴⁾ der aromatischen Kohlenwasserstoffe immer mehr durchgesetzt.

In diesem Zusammenhang ist nicht so sehr die Tatsache bemerkenswert, dass — wie im Teil I dieser Arbeit⁵⁾ gezeigt wurde — auch die Azulene Basen sind, sondern dass der Grad dieser Basizität mit demjenigen der Nitro-aniline vergleichbar ist.

Im vorliegenden Teil soll versucht werden, im Rahmen der Elektronentheorie organischer Verbindungen⁶⁾, einige, mit diesem Verhalten im Zusammenhang stehende Fragen, zu erörtern.

2. Die Bindung zwischen Azulen und Proton im Azulenium-Ion.

An dieser Stelle sollen zuerst die Annahmen begründet werden, die über die Art der Bindung zwischen Azulen und Proton im Azulenium-

¹⁾ 99. Mitt. Helv. **35**, 1036 (1952).

²⁾ *L. J. Andrews & R. M. Keefer*, Am. Soc. **71**, 3644 (1949).

³⁾ *H. C. Brown & J. Brady*, Am. Soc. **71**, 3573 (1949).

⁴⁾ *J. H. Hildebrand & R. L. Scott*, Ann. Rev. Phys. Chem. **1**, 75 (1950).

⁵⁾ *Pl. A. Platner, E. Heilbronner & S. Weber*, Helv. **35**, 1036 (1952).

⁶⁾ Vor allem die „molecular-orbital“-Theorie (MO-Theorie) in der üblichen LCAO (linear combination of atomic orbitals)-Näherung.