

### 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. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Die basischen Eigenschaften der Azulene (Teil II)

von E. Heilbronner und M. Simonetta.

(14. III. 52.)

#### 1. Einleitung.

Dank den Arbeiten von *Andrews & Keefer*<sup>2)</sup> sowie *Brown & Brady*<sup>3)</sup> hat sich die Erkenntnis von den basischen Eigenschaften<sup>4)</sup> der aromatischen Kohlenwasserstoffe immer mehr durchgesetzt.

In diesem Zusammenhang ist nicht so sehr die Tatsache bemerkenswert, dass — wie im Teil I dieser Arbeit<sup>5)</sup> 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 Verbindungen<sup>6)</sup>, 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-

<sup>1)</sup> 99. Mitt. Helv. **35**, 1036 (1952).

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

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

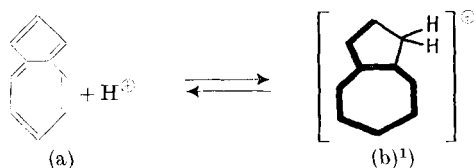
<sup>4)</sup> *J. H. Hildebrand & R. L. Scott*, Ann. Rev. Phys. Chem. **1**, 75 (1950).

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

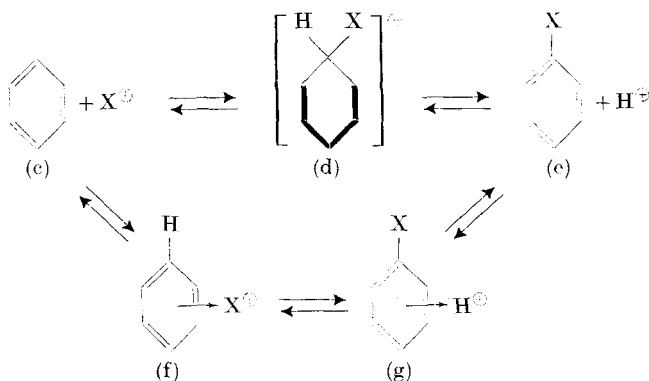
<sup>6)</sup> Vor allem die „molecular-orbital“-Theorie (MO-Theorie) in der üblichen LCAO (linear combination of atomic orbitals)-Näherung.

ion gemacht werden müssen, um die Rechnungen des nächsten Abschnittes zu ermöglichen.

Im Teil I dieser Arbeit haben wir die Anlagerung wie folgt formuliert:



Die Formel (b) entspricht dem Zwischenzustand (d) (transition-state), wie er bei der kationoiden Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe angenommen wird:



Es handelt sich um einen  $+ S_2$  Mechanismus. Die Struktur des Zwischenzustandes ist nicht völlig abgeklärt:

Während ein Teil der Autoren die Formel (d) dahingehend interpretiert, dass bei der Bildung des Kations eine Rehybridisierung eines der C-Atome des Kohlenwasserstoffes und Bildung einer neuen  $\sigma$ -Bindung zwischen diesem C-Atom und dem Proton stattfindet<sup>2)</sup>, neigt der andere Teil zur Ansicht, dass die Formel (d) nur eine theoretischen Ansätzen leichter zugängliche Näherung desjenigen Zustandes darstellt, der von Dewar<sup>3)</sup> als  $\pi$ -Komplex bezeichnet wird. Der Reaktionsmechanismus, immer noch vom Typ  $+ S_2$ , läuft dann entsprechend der Folge (c)  $\rightarrow$  (f)  $\rightarrow$  (g)  $\rightarrow$  (e) ab. In den am Anfang zitierten Arbeiten, die den Nachweis des basischen Charakters der aromatischen Kohlenwasserstoffe zum Ziel hatten, werden die mit den Kohlen-

<sup>1)</sup> Hier sowie in allen anderen Formeln dieser Arbeit bedeuten die dicken Bindungsstriche diejenigen Bindungen, über die sich die MO-Funktion des  $\pi$ -Elektronensystems erstreckt. Für die freien Kohlenwasserstoffe haben wir jeweils, wie üblich, nur eine der unangeregten Grenzstrukturen angegeben.

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung der Ergebnisse kinetischer Messungen und deren Interpretation findet man bei E. A. Braude, Ann. Rep. **46**, 114 (1949).

<sup>3)</sup> M. J. S. Dewar, Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 168, Oxford 1949.

wasserstoffen und den jeweils verwendeten elektrophilen Reagenzien im Gleichgewicht stehenden Ionen ebenfalls analog der Formel (b) geschrieben. Doch besteht auch dort jene Schwierigkeit in der Unterscheidung zwischen der Bildung einer neuen C—H-Bindung und dem Auftreten eines  $\pi$ -Komplexes.

Leider ist die Basizität der bisher untersuchten Kohlenwasserstoffe zu gering, um es in starken Säuren zu einer messbaren Anlagerung von Protonen kommen zu lassen. In dieser Hinsicht bilden die Azulene eine Ausnahme, da bei ihnen die konjugierte Säure bereits bei so niedrigen Protonenaktivitäten gebildet wird, dass es möglich ist, das Gleichgewicht (a)  $\rightleftharpoons$  (b) völlig zugunsten der konjugierten Säure (b) zu verschieben.

Inwieweit im Fall der Azulene zwischen den Formulierungen im Sinne von (b) oder (d) einerseits und (f) (g) andererseits unterschieden werden kann, soll später diskutiert werden. Wir haben unseren Rechnungen vorläufig die erstere Formulierung zugrunde gelegt und auch im Teil I wurde durchwegs mit dieser Anschauung operiert.

Dieses Verfahren ist bereits von *Wheland* mit Erfolg auf Zwischenzustände der Art (d) angewendet worden<sup>1)</sup>.

Es entspricht der Anschauung, dass diese Zwischenzustände dadurch entstanden sind, dass zwei der zum  $\pi$ -Elektronensystem des Kohlenwasserstoffs (c) gehörigen Elektronen eines der durch Rehybridisierung entstandenen  $sp^3$ -Orbitale besetzen und so die Bindung des eintretenden Protons an den Kohlenwasserstoff bewerkstelligen. Die restlichen N-2 Elektronen des ursprünglich N Elektronen enthaltenden  $\pi$ -Elektronensystems verteilen sich über die verbleibenden N-1 p-Orbitale des Zwischenzustandes. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die im folgenden ausgeführten Rechnungen auch eine erste grobe Näherung für die andere Alternative, nämlich das Vorliegen von  $\pi$ -Komplexen darstellen, wie das bereits von *Dewar* gezeigt worden ist<sup>2)</sup>.

Es muss betont werden, dass eine solche Rechnung nur unter Annahme verschiedentlich Hypothesen und bei drastischen Vereinfachungen durchgeführt werden kann, und dass deshalb die Resultate bestenfalls als Basis für eine qualitative Diskussion verwendet werden dürfen.

### 3. Berechnungen nach der MO-Theorie. (LCAO-Näherung).

Alle Berechnungen wurden nach der üblichen, im folgenden kurz skizzierten LCAO-Näherung der MO-Theorie berechnet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> *G. W. Wheland*, Am. Soc. **64**, 900 (1942). Vgl. auch *R. D. Brown*, Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948).

<sup>2)</sup> *M. J. S. Dewar*, loc. cit. Vom gleichen Autor ist noch eine andere als die auf dem *Wheland*'schen Verfahren fussende Näherung für  $\pi$ -Komplexe versucht worden: *M. J. S. Dewar*, Trans. Faraday Soc., Discussions **2**, 50 (1947). In Anbetracht der notwendigen arbiträren Annahmen erlaubt diese Methode nicht wesentlich bessere Aussagen zu erhalten: *C. A. Coulson & M. J. S. Dewar*, Trans. Faraday Soc., Discussions **2**, 54 (1947).

<sup>3)</sup> Vgl. *H. Eyring, J. Walter & G. E. Kimball*, Quantum Chemistry, S. 254, New York 1944.



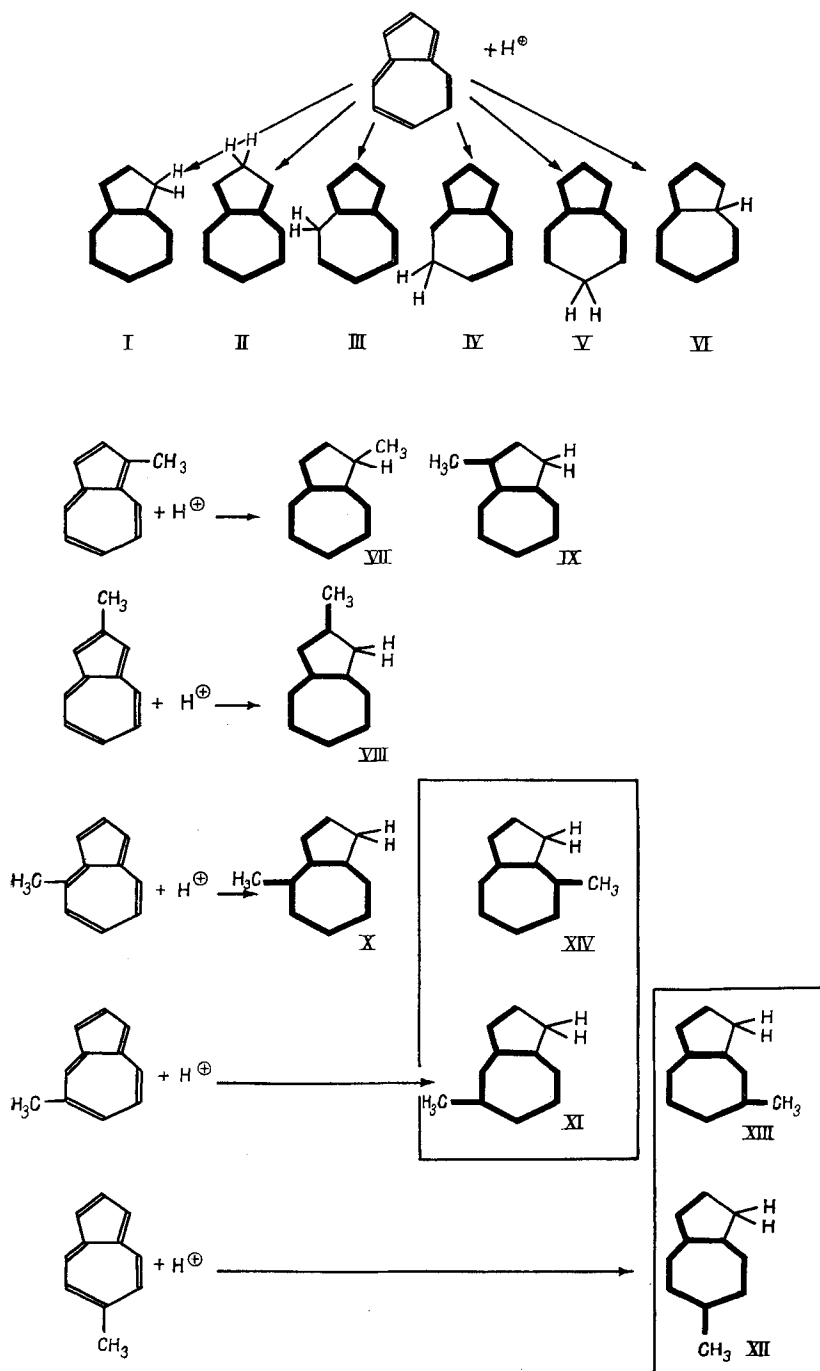


Fig. 1.



Für alle vorliegenden Rechnungen gelten die Einwände, die im Zusammenhang mit ähnlichen Näherungsverfahren vor allem von *Dewar & Coulson*<sup>1)</sup> sowie von *Longuet-Higgins & Wheland*<sup>2)</sup> erhoben worden sind. Nur unter Berücksichtigung dieser Einwände ist eine Diskussion der Resultate von Bedeutung.

#### 4. Resultate.

Die Resultate sind in den Tab. 1, 2 und 3 zusammengefasst. Die erste Tab. enthält die Koeffizienten  $a_i$  der Gleichungen:

$$0 = \sum_{i=0}^{N-1} a_i w_i,$$

die sich beim Entwickeln der Determinanten ergeben.  $w$  bedeutet die Grösse  $(\alpha - E)/\beta$ .

Kann eine Determinante faktorisiert werden, so sind die beiden so erhaltenen Gleichungen unter dem jeweiligen Symbol der zugehörigen Symmetriespezies angeführt<sup>3)</sup>.

Die Tab. 2 enthält die Grössen  $w_j$  der Ionen I bis VI nach fallenden Werten von  $w_j$  geordnet. Die Tab. 3 enthält die Werte  $w_j$  der Ionen VIII bis XIV ebenfalls nach fallenden Werten geordnet.

Da  $\beta$  eine negative Grösse ist, entsprechen negative  $w_j$  den bindenden, positive  $w_j$  den nicht bindenden MO's.

**Tabelle 2.**

Eigenwerte der MO's der Ionen I bis VI.

Alle Werte verstehen sich als dimensionslose Zahlen  $w_j = (\alpha - E_j)/\beta$

j \ k	I	II	III	IV	V	VI
9	+2,0327	+2,0953		+2,0751		+2,0743
8	+1,8019	+1,8217	+2,0000	+1,6992	+2,0953	+1,6180
7	+1,1020	+0,8462	+1,6180	+1,3192	+1,7138	+0,8408
6	+0,4451	+0,7377	+1,4812	+0,4178	+1,1411	+0,6180
5	+0,3379	+0,0000	+0,6180	+0,0000	+0,7376	+0,0000
4	-0,8072	-0,4773	-0,3111	-0,7638	-0,3709	-0,6180
3	-1,2470	-1,3556	-0,6180	-1,0000	-0,4773	-0,8408
2	-1,5406	-1,4882	-1,0000	-1,4957	-1,2157	-1,6180
1	-2,1248	-2,1796	-1,6180	-2,2519	-1,3556	-2,0743
1			-2,1702		-2,2684	
$\sum w_j$ 4)	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000

<sup>1)</sup> *M. J. S. Dewar & C. A. Coulson*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *H. C. Longuet-Higgins & G. W. Wheland*, Ann. Rev. Phys. Chem. **1**, 133 (1949).

<sup>3)</sup> Wie üblich bedeutet A die symmetrische, B die antisymmetrische Spezies.

<sup>4)</sup> Die Summe über alle  $w_j$  muss die Spur der Matrix  $(H_{mk})$  ergeben. Diese beträgt im vorliegenden Fall 0,0000.

Tabelle 3.

Eigenwerte der MO's der Ionen VIII bis XIV.

Alle Werte verstehen sich als dimensionslose Zahlen  $w_j = (\alpha - E_j)/\beta$ .

$\begin{matrix} k \\ j \end{matrix}$	VIII	IX	X	XI, XIV	XII, XIII
11	+2,2702	+2,3436	+2,3560	+2,3306	+2,3220
10	+1,9994	+1,9283	+1,9307	+1,9996	+2,0291
9	+1,8020	+1,8018	+1,7705	+1,7316	+1,7045
8	+1,0906	+1,0881	+1,0997	+1,0963	+1,1006
7	+0,4450	+0,4450	+0,4634	+0,4491	+0,4574
6	+0,3580	+0,3403	+0,3397	+0,3497	+0,3440
5	-0,7286	-0,7508	-0,7802	-0,8063	-0,7869
4	-1,2470	-1,2470	-1,1877	-1,1472	-1,2215
3	-1,5056	-1,4523	-1,5376	-1,5144	-1,4391
2	-2,0183	-1,9600	-1,8922	-1,9510	-1,9821
1	-2,1656	-2,2372	-2,2620	-2,2382	-2,2283
$\sum w_j^2$	0,3001	0,2998	0,3003	0,2998	0,2997

## 5. Diskussion der Resultate der Tabelle 2.

Das Gleichgewicht zwischen Azulen (Az) und Azulenium-Ion ( $\text{AzH}^\oplus$ ) wird durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{[\text{AzH}^\oplus]}{[\text{Az}][\text{H}^\oplus]} = K = \exp \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}$$

Die Ausdrücke in den Klammern bedeuten die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer,  $\Delta S$  und  $\Delta H$  die Änderungen der Entropie und der Enthalpie pro Formelumsatz. Als Mass für  $[\text{H}^\oplus]$  haben wir im Teil I die *Hammert'sche* Säurefunktion verwendet<sup>2)</sup>.

Der Term  $\Delta S$  darf für die Reaktionen, die ausgehend vom Azulen zu den Ionen I bis VI führen, als innerhalb der Fehlergrenzen konstant angesehen werden. Da nun:

$$\Delta H_k = \sum v_i H_i = H_{\text{AzH}_k^\oplus} - H_{\text{Az}} - H_{\text{H}^\oplus}$$

ist<sup>3)</sup>, sieht man, dass die Differenz  $\Delta H_k - \Delta H_l$  für zwei verschiedene Reaktionen, an denen die Ionen  $k$  und  $l$  beteiligt sind, nur durch  $H_{\text{AzH}_k^\oplus} - H_{\text{AzH}_l^\oplus}$ , das heisst, durch die Differenz zwischen den Bildungsenthalpien der entsprechenden Ionen gegeben ist.

Für diese ist hauptsächlich der Unterschied in der Resonanzenergie verantwortlich, wenn man sich auf den Standpunkt der *Pauling'schen* Regel von der Additivität der Bindungsenthalpien stellt<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Die Summe über alle  $w_j$  muss die Spur der Matrix ( $H_{mk}$ ) ergeben. Diese beträgt im vorliegenden Fall 0,3000.

<sup>2)</sup> L. P. Hammett & A. J. Deyrup, Am. Soc. **54**, 2721 (1932); L. P. Hammett, Chem. Rev. **16**, 67 (1935).

<sup>3)</sup>  $H_i$  bedeutet die Bildungsenthalpie der Substanz  $i$ .

<sup>4)</sup> L. Pauling, Nature of the Chemical Bond. Ithaca (New York) 1945.



wenn man Spannungsdifferenzen im Skelett der  $\sigma$ -Bindungen vernachlässigt<sup>1)</sup> und annimmt, dass die Ionen alle gleiche Lösungsenthalpien haben.

Innerhalb der weitgespannten Fehlergrenzen dürften alle diese Forderungen weitgehend erfüllt sein.

Die Stabilität der sechs möglichen Azulenium-Ionen geht also parallel ihrer Resonanzenergie  $R_k$ . Als solche bezeichnen wir:

$$R_k = \text{Res. Energ. des Ions } k = 2\beta \sum_{j=1}^m w_j + 8\beta.$$

Dabei ist die Summierung über die bindenden Orbitale des Ions  $k$  zu nehmen.

Die Grössen  $\sum_{j=1}^m w_j$  sowie  $R_k$  in  $\beta$ -Einheiten sind in den Kolonnen 3 und 4 der Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7	8
k	St.	$\sum_{j=1}^4 w_j$	$R_k$ in $\beta$	$R_I - R_k$ in $-\beta$	$R_I - R_k$ in kcal/Mol	$N \rightarrow V_1$	Z. d. Str.
I	1	-5,7196	-3,4392	0,0000	0,0	1,1451	8
II	2	-5,5007	-3,0014	0,4378	7,9	0,4773	5
III	4	-5,4062	-2,8124	0,6268	11,3	0,3069	7
IV	5	-5,5114	-3,0228	0,4164	7,5	0,7638	5
V	6	-5,3170	-2,6340	0,8052	14,5	0,1064	7
VI	9	-5,1511	-2,3022	1,1370	20,4	0,6180	5

1. Nummer des Azulenium-Ions, vgl. Fig. 1.
2. Stellungsnummer des C-Atoms, an das das Proton gebunden ist.
3. Summe über die Eigenwerte der vier ersten, bindenden Bahnen.
4. Resonanzenergie in  $\beta$ -Einheiten.
5. Differenz der Resonanzenergie  $R_k$  gegen die Resonanzenergie  $R_I$  des stabilsten Ions (I) in  $-\beta$ -Einheiten.
6. Gleich wie (5) aber in kcal/Mol ( $\beta = -18$  kcal/Mol).
7.  $N \rightarrow V_1$ -Übergang, entsprechend der langwelligsten Absorption.
8. Zahl der unangeregten *Pauling'schen* Grenzstrukturen, die sich für das Ion schreiben lassen.

<sup>1)</sup> Es kann nicht ohne eine ausführliche Untersuchung entschieden werden, ob eine solche Vernachlässigung im Falle des Azulens wirklich gerechtfertigt ist. Vgl. dazu: *C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins*, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 756 (1946). Es sei an dieser Stelle betont, dass die gleiche Vernachlässigung der Spannungsenergie für die Differenz zwischen denjenigen Resonanzenergien verantwortlich zu machen ist, die man einerseits experimentell bestimmt und andererseits nach der MO-Theorie berechnet. Die in einer früheren Arbeit dieser Reihe konstatierte Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Resonanzenergie und dem nach der HLSP-Methode berechneten Wert muss als zufällig und bedeutungslos betrachtet werden, da die HLSP-Methode für stark polare Kohlenwasserstoffe vom Typus der Azulene oder Fulvene versagt. Vgl. dazu: *E. Heilbronner & K. Wieland*, *Helv.* **30**, 947 (1947); *A. Pullman & G. Berthier*, *C. r.* **227**, 677 (1948).

Die Differenz  $R_I - R_k$ , das heisst, die Differenz zwischen den Resonanzenergien der Ionen  $k$  gegenüber der Resonanzenergie des Ions  $I$  ist in der Kolonne 5 in  $(-\beta)$ -Einheiten und in der Kolonne 6 in kcal/Mol angegeben<sup>1)</sup>.

Dabei wurde für  $\beta$  der Wert  $-18$  kcal/Mol eingesetzt. Es ist ersichtlich, dass die Differenz  $R_I - R_k$  immer positiv ist, d. h. dass das Ion  $I$  als das stabilste angesehen werden muss, und dass das zweitstabilste Ion  $IV$  eine bereits  $7,5$  kcal/Mol kleinere Resonanzenergie aufweist. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass keines der anderen Ionen neben dem Ion  $I$  in messbarer Konzentration auftreten wird<sup>2)</sup>.

Die Differenz zum nächststabileren Ion ist auch so gross, dass Substitution mit Methylgruppen keine Änderung in der Reihenfolge der Stabilität der Ionen  $I$  bis  $VI$  herbeiführen dürfte.

Aus diesem Grund ist es erlaubt, bei den Berechnungen über die Methyl-azulene und deren Methyl-azulenium-Ionen (s. nächster Abschnitt) die Annahme zu treffen, dass das Proton in jedem Fall in Stellung 1 eintritt.

Die Formulierung des Azulenium-Ions als  $I$  macht auch noch eine weitere Tatsache verständlich, nämlich die grosse Basizität des Azulens. Diese findet in der folgenden Gegenüberstellung ihre Erklärung<sup>3)</sup>, siehe Tab. Seite 1059.

Wie ersichtlich ist, ergibt sich für das Azulen und dessen konjugiertes Ion eine positive Differenz der Resonanzenergien, während die gleiche Differenz für das isomere Naphtalin negativ ausfällt.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Formel  $I$  dem in stark sauren Lösungen gebildeten Azulenium-Ion zukommt, ist, dass sie als einzige die experimentell beobachtete hypsochrome Verschiebung des Spektrums zu erklären vermag. Während der  $N \rightarrow V_1$  Übergang für Azulene nach den Arbeiten von *Pullman, Mayot & Berthier*<sup>4)</sup>  $0,9407 \beta_{sp}$  beträgt<sup>5)</sup>, ergibt sich für das Ion  $I$  der Wert von  $1,1451 \beta_{sp}$ , d. h. eine Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen um den Betrag von  $0,2044 \beta_{sp}$ .


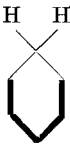
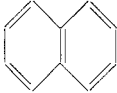
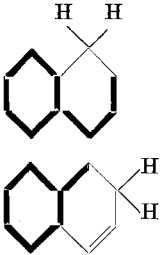
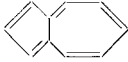
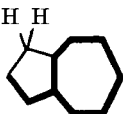
<sup>1)</sup> Für Azulene ist der numerische Wert von  $-13,7$  kcal/Mol für den Parameter  $\beta$  vorgeschlagen worden: *G. Berthier & Mme A. Pullman, C. r., 229, 561 (1949)*. Dieser ist aus der experimentell bestimmten Resonanzenergie berechnet worden. Aus Gründen, die in Fussnote <sup>1)</sup>, S. 1057, angegeben wurden, ist dieses Verfahren im Falle des Azulens nicht als zulässig anzusehen, da der Unterschied zwischen berechneter und gefundener Resonanzenergie wahrscheinlich nicht auf einem kleineren Wert von  $\beta$ , sondern auf Spannungen zurückzuführen ist. Wir haben deshalb den üblichen Wert von  $\beta = -18$  kcal/Mol für unsere Rechnungen verwendet.

<sup>2)</sup> Der Ausdruck:  $\exp. (R_I - R_{IV})/RT = \exp. (7500)/600 \cong 2,5 \cdot 10^{-5}$ .

<sup>3)</sup> Vgl. *M. J. S. Dewar, loc. cit.* Die Werte  $R$  für Benzol, Naphtalin und deren Ionen stammen von *Dewar*.

<sup>4)</sup> *B. Pullman, M. Mayot & G. Berthier, loc. cit.*

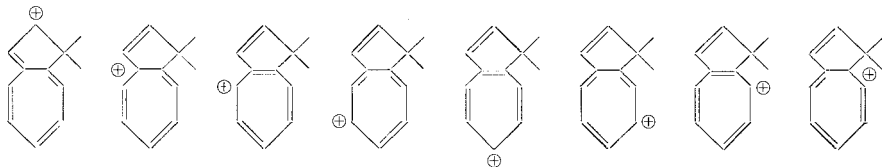
<sup>5)</sup> Man beachte, dass die bei der Vereinfachung der Säkular-determinante vorgenommenen Näherungen (vor allem die Tatsache, dass man  $S_{mk}$  für  $m \neq k$  identisch  $= 0$  gesetzt hat) bewirken, dass  $\beta_{\text{spektroskopisch}} \neq \beta_{\text{thermodynamisch}}$  ist.

Kohlenwasserstoff	$R_{KW}$ in $\frac{kcal}{Mol}$	Ion	$R_{Ion}$ in $\frac{kcal}{Mol}$	$R_{Ion} - R_{KW}$ in $\frac{kcal}{Mol}$
	36		26	- 10
	63		61 52	- 2 - 11
	58		62	+ 4

Alle anderen untersuchten Azulenium-ionen II bis VI weisen eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande auf<sup>1)</sup>.

Über die absolute Grösse der Verschiebung kann infolge der bei den Berechnungen vorgenommenen Vereinfachungen nicht viel ausgesagt werden.

Von Interesse ist, dass eine von *Pauling*<sup>2)</sup> aufgestellte Regel, dass nämlich die Resonanzenergie proportional der Zahl von unangeregten Grenzstrukturen wächst, die sich für das mesomere System schreiben lassen, nicht erfüllt ist (siehe Kolonne 8 der Tab. 4). Als Beispiel seien hier die acht Grenzstrukturen des Ions I angegeben:



Zwar ist das stabilste Ion auch das mit den meisten unangeregten Grenz-Strukturen (Ion I); aber für die folgenden Ionen bricht die Regel zusammen, da die beiden in der Stabilität nächstfolgenden

<sup>1)</sup> Über die Zulässigkeit der Terme „hypsochrom“ und „bathochrom“ in diesem Zusammenhang, vgl. Teil I dieser Arbeit.

<sup>2)</sup> *L. Pauling*, Nature of the Chemical Bond, New York (1939 und 1940).

Ionen nur 5, die beiden an 4. und 5. Stelle stehenden Ionen aber 7 solche Grenzstrukturen aufweisen. Diese Diskrepanz rührt davon her, dass die Regel nicht zwischen positiven und negativen Ionen unterscheidet und für beide Sorten von Ionen die gleiche Reihenfolge der Stabilität voraussagt. Nun zeigt aber die Tab. 2, dass die Ionen I, II, IV und VI nur vier, die Ionen III und V aber fünf stabilisierende (bindende) MO's besitzen und dass deshalb die Ionen III und V mit beträchtlichem Resonanzenergiegewinn in die entsprechenden Ionen negativer Ladung übergehen würden. Wie die Tab. 5 zeigt, wird die *Pauling'sche* Regel erst dann erfüllt, wenn man das Vorzeichen der Ionen mit in die Betrachtung einbezieht<sup>1)</sup>.

Aus der Tab. 5 lässt sich auch ersehen, dass die anionide Substitution in Stellung 4 eintreten muss, wenn man den gleichen Reaktionsmechanismus wie für die kationide Substitution zu Grunde legt.

Tabelle 5.

k	$\sum_{j=1}^m w_j$	Ldg.	Z. d. Str.	$\sum_{j=1}^5 w_j$
I	-5,7196	+	8	-5,3817
II	-5,5007	+	5	-5,5007
III	-5,7173	-	7	-5,7173
IV	-5,5114	+	5	-5,5114
V	-5,6879	-	7	-5,6879
VI	-5,1511	+	5	-5,1511

### 6. Diskussion der Resultate der Tabelle 3.

Nachdem, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, gute Gründe vorliegen, um dem Azulenium-Ion die Struktur I zuzuschreiben, konnte versucht werden, den Einfluss der Methylgruppen auf die Basizität und das Absorptionsspektrum des Azulenium-Ions zu diskutieren.

Die grundlegende Annahme ist, dass die Substitution durch Methylgruppen keinen Einfluss auf den Ort des Eintretens des Protons hat, so dass wir immer Methyl-azulenium-Ionen erhalten, die eine Methylengruppe in Stellung 1 oder 3 aufweisen. Wie bereits gezeigt,

<sup>1)</sup> In diesem Verhalten liegt einer der wesentlichen Unterschiede zwischen den normalen, alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen und den nichtalternierenden vom Typus der Azulene und Fulvene begründet. (Zur Terminologie vgl.: *C. A. Coulson & G. S. Rushbrooke*, Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 193 [1940]. Bei den ersteren ist die *Pauling'sche* Regel immer erfüllt, da die Energieniveaus der zu diesen Verbindungen gehörigen MO's symmetrisch gegenüber dem Niveau der *Coulomb*-Energien liegen, das heisst, dass die negativen und positiven Ionen die gleiche Reihenfolge der Stabilität aufweisen. Dass diese Regel bei nichtalternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht mehr gilt, muss vor allem dann berücksichtigt werden, wenn man auf Grund dieser Regel Voraussagen über die Stabilität von Hetero-Verbindungen machen will.

ist diese Annahme in Anbetracht der um 7,5 kcal/Mol grösseren Resonanzenergie des Ions I gegenüber dem nächststabileren Ion IV gerechtfertigt<sup>1</sup>).

Der Einfluss der Methylgruppe kann zur bequemeren Diskussion in zwei Effekte aufgespalten werden:

1. den induktiven Effekt I; 2. den elektromeren Effekt E<sup>2</sup>).

In der üblichen Nomenklatur wird die Methylgruppe als (–I) (–E)-wirksame Gruppe bezeichnet, wobei der (–E)-Effekt ein Hyperkonjugationseffekt 1. Art ist<sup>3</sup>).

Aus den Ansichten, wie sie in der Fussnote <sup>3</sup>) zum Ausdruck kommen, kann man ableiten, dass der (–E)-Effekt um so grösser sein muss, je kleiner die Elektronendichte  $q_r$ , d. h. je grösser die Elektronegativität am substituierten C-Atom ist.

In Anbetracht dessen ist zu erwarten, dass bereits im Azulen der (–E)-Effekt der Methylgruppe bei Substitution im Siebenring grösser sein muss als bei Substitution im Fünfring, da ja die Elektronen die Tendenz zeigen, den grösseren Ring zu verlassen und sich im kleineren Ring zu akkumulieren<sup>4</sup>).

Der gleiche Effekt kann, wie die Fig. 2 zeigt, auch für das Ion beobachtet werden. Auch hier erwartet man einen grösseren Einfluss einer am Siebenring stehenden Methylgruppe. Dazu kommt beim Ion, dass dieses bei gleichmässiger Verteilung der acht Elektronen an jedem C-Atom (mit Ausnahme des C-Atoms der Methylengruppe) einen Elektronenunterschuss von  $\frac{1}{9}$  Elektron aufweist, der die Elektronegativität der C-Atome des Siebenrings noch zusätzlich vergrössert, während er im Fünfring durch die zugewanderten Elektronen teilweise aufgehoben wird.

<sup>1</sup>) Die Spektren der substituierten Azulenium-Ionen, soweit sie bis jetzt gemessen wurden (s. Teil I), lassen darauf schliessen, dass die Annahme in den bis jetzt beobachteten Fällen wirklich zutrifft.

<sup>2</sup>) Wir halten uns hier an die Bezeichnungen und Vorzeichenkonventionen, wie sie von *M. J. S. Dewar*, loc. cit., verwendet werden.

<sup>3</sup>) Während der (–I)-Effekt der Methylgruppe vor allem über die  $\sigma$ -Bindung einen Einfluss auf das *Coulomb*-Integral des  $\alpha$ -ständigen C-Atoms hat, soll der (–E)-Effekt hauptsächlich darin bestehen, dass er die Zahl der Atome, über die sich die MO-Funktion erstreckt, vergrössert. Dabei wird er um so grösser sein, je höher die Elektronegativität des  $\alpha$ -ständigen C-Atoms ist.

<sup>4</sup>) Aus ganz analogen Gründen ist eine Vernachlässigung der Hyperkonjugation über die Methylengruppe nicht statthaft. Die Nachbarstellung einer positiven Ladung muss zusammen mit dem „Ringschluss“, den die Hyperkonjugation in diesen Fällen bewirkt, zu einer nicht unwesentlichen zusätzlichen Stabilisierung führen. Diese ist vielleicht im Falle des Azulenium-Ions I kleiner als bei gewöhnlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen, da der Ladungseffekt durch die zugewanderten Elektronen teilweise kompensiert ist. Bei den alternierenden Kohlenwasserstoffen aber muss diese Art der Hyperkonjugation wesentlich zur Stabilisierung der Zwischenzustände beitragen. Dies gilt nur für die kationoide Substitution, nicht aber für die anionoide, so dass hier evtl. eine mögliche Erklärung für das Nichteintreten der letzteren gefunden werden kann.

Daraus ergibt sich qualitativ:

1. dass die Ionen durch die Methylgruppen stärker stabilisiert werden als die freien Kohlenwasserstoffe, da sie als Ganzes bereits eine positive Ladung aufweisen (dies gilt ganz allgemein und nicht nur für Azulene);

2. dass die Methylgruppen in Stellung 4,5 und 6 einen grösseren stabilisierenden Effekt aufweisen müssen als Methylgruppen, die H-Atome des Fünfrings substituieren, und

3. dass das Verhältnis der Stabilisierung durch Substitution im Siebenring, zu derjenigen bei Substitution im Fünfring, bei den Ionen grösser sein muss als bei den freien Azulen.

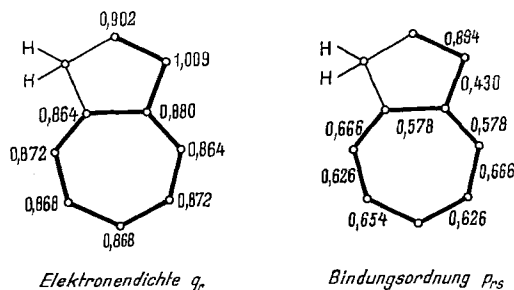
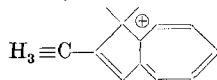


Fig. 2.

Tabelle 6.

k	$\sum_{j=1}^5 w_j$	$R_k^{1)}$	$R_k - R_I$ $\beta$ Einht.	$R_k - R_I$ in kcal/Mol	$N \rightarrow V_1^{2)}$
VIII	-7,6651	-3,6226	-0,1834	3,3	1,0866
IX	-7,6473	-3,5870	-0,1478	2,7	1,0911
X	-7,6597	-3,6118	-0,1726	3,1	1,1199
XI, XIV	-7,6571	-3,6066	-0,1674	3,0	1,1560
XIII, XII	-7,6579	-3,6084	-0,1690	3,0	1,1309

<sup>1)</sup> Berechnet nach der Formel:  $2 \sum_{j=1}^5 w_j - 11,7076 \beta$ . Dabei wurde als resonanzfreie Struktur die Formel:



gewählt (Energiewert:  $10\alpha - 11,7076 \beta$ ). Der Formel:



würde der Energiewert  $10\alpha + 11,8050 \beta$  entsprechen. (Diese Aussagen verstehen sich alle unter den gleichen Annahmen, wie sie von Dewar bei den Berechnungen der Resonanzenergie von Zwischenzuständen gemacht wurden. *M. J. S. Dewar, loc. cit.*)

<sup>2)</sup> Über die Grösse von  $\beta_{\text{spektr.}}$  kann für die vorliegenden Ionen nichts ausgesagt werden. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten ist deshalb nicht zulässig.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass ein Ansatz, der ohne Rücksicht auf die Ladung des zur Methylgruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atoms mit den gleichen Parametern für die Berechnung der Hyperkonjugation arbeitet, zu falschen Resultaten führen muss. Hingegen ist zu erwarten, dass die Reihenfolge innerhalb eines Ringes durch eine solche Wahl der Parameter nicht wesentlich gefälscht wird.

Die mit den im Abschnitt 3 angegebenen Parametern erhaltenen Werte sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Aus diesen Resultaten lässt sich nun wie im vorhergehenden Abschnitt die Resonanzenergie der Ionen berechnen (s. Tab. 6). Diese Resonanzenergie ist erwartungsgemäss grösser als diejenige des unsubstituierten Ions I und zwar um einen mittleren Betrag von 3,3 kcal/Mol, wenn man auch hier wieder  $\beta = -18$  kcal/Mol einsetzt. Dies entspricht der zusätzlichen Stabilisierung, den eine Methylgruppe bei den freien Azulenen bewirkt. Sie beträgt dort im Mittel 2,8 kcal/Mol.<sup>1)</sup> (s. Tab. 7).

Tabelle 7.

Azulen x-Methyl-azulen	$\sum_{j=1}^5 w_j$	$R_1$	$R_x - R_{Azulen}$ in $\beta$ Einht.	$R_x - R_{Azulen}$ in kcal/Mol <sup>2)</sup>
1-Methyl-azulen . . . .	-8,5300	-3,3524	-0,1354	2,4
2-Methyl-azulen . . . .	-8,5354	-3,3632	-0,1462	2,6
4-Methyl-azulen . . . .	-8,5467	-3,3858	-0,1688	3,0
5-Methyl-azulen . . . .	-8,5385	-3,2694	-0,1524	2,7
6-Methyl-azulen . . . .	-8,5442	-3,3808	-0,1638	2,9

Die Resonanzenergien der freien Azulene, aus denen die Ionen VII bis XIV hervorgegangen sind, haben verschiedene Werte, je nach dem Ort, an dem sie mit Methylgruppen substituiert sind. Diese Unterschiede sind für die Stabilität der Ionen mitbestimmend. Ähnlich wie bei den Berechnungen der Grösse  $\Delta H$  für die Ionen I bis VI (s. Abschnitt 5) lässt sich im vorliegenden Fall zeigen, dass die Differenzen zwischen den Resonanzenergien der Methyl-azulene ( $R_x$  mit x-Stellung der Methylgruppe, d. h. x = 1,2,4,5,6) und den Resonanzenergien der Ionen k ( $R_k$  mit k = VII, . . . . XIV) ein Mass für die Stabilität der Ionen sind. Es sei noch einmal kurz erwähnt, dass alle Ionen die

<sup>1)</sup> Diese zusätzliche Stabilisierung ist aus den Eigenwerten der MO's, die von *Pullman, Mayot & Berthier* (loc. cit.) für die Methyl-azulene angegeben werden, berechnet worden. Ein Vergleich mit experimentellen Werten ist vorläufig noch nicht möglich. Wie uns Dr. *Pullman* freundlicherweise mitteilte, sind an der Tab. I seiner Arbeit die folgenden Druckfehlerberichtigungen anzubringen: 2-Methyl-azulen und 6-Methyl-azulen: -0,7172 statt -0,7271; 5-Methyl-azulen: 1,3309 statt 1,3509.

<sup>2)</sup> Resonanzenergie des Azulens: 3,2170  $\beta$ . (Aus den Eigenwerten der von *Pullman, Mayot & Berthier* [loc. cit.] angegebenen MO's für Azulene berechnet.)

Methylengruppierung in Stellung 1 oder 3 tragen. Die Differenzen  $R_k - R_x$  sind im folgenden Schema zusammengestellt:

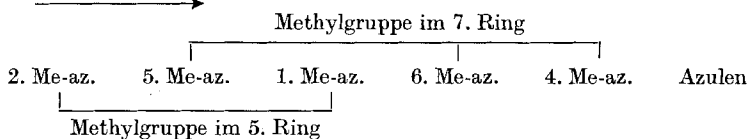
Azulen: x = Stellung der Methylgruppe	Ion: k (vgl. Figur)	$R_k - R_x$ in $\beta$ -Einheiten
Azulen (x = 0)	→ I	0,2222
1	→ IX	0,2346
2	→ VIII	0,2594
4	→ X	0,2260
	→ XIV	0,2208
5	→ XI	0,2372
	→ XIII	0,2388
6	→ XII	0,2274

Wie man sieht, ergibt sich für alle Methyl-azulene ein grösserer Energiegewinn als für das unsubstituierte Azulen, doch darf dieser Bestätigung der experimentellen Tatsache, dass Azulen im Verteilungsversuch tatsächlich weniger basisch ist als die Methylazulene, kein zu grosser Wert beigelegt werden.

Die Bildung des Ions VII aus 1-Methyl-azulen wurde nicht in das Schema aufgenommen, da seine Existenz im Rahmen der hier vorliegenden Näherungsrechnungen sehr unwahrscheinlich ist. Eine Anlagerung des Protons in Stellung 1 würde den Ausschluss der Methylgruppe aus dem Resonanzsystem bedeuten und einem Verlust von 9 kcal/Mol Resonanzenergie gleichkommen.

Berücksichtigt man, wenn aus einem Methyl-azulen zwei Ionen gebildet werden können, jeweils das stabilere der beiden, so erhält man folgende Reihenfolge der Basizität:

Richtung abnehmender Basizität



Wie vorausgesagt, stimmt die Reihenfolge der Basizität, wie sie sich aus den Verteilungsversuchen ergibt, nur innerhalb der Gruppe derjenigen Azulene, die den Substituenten im gleichen Ring tragen, überein. Immerhin ist zu bemerken, dass die Unterschiede in den Basizitäten um etwa eine Zehnerpotenz zu klein ausgefallen sind, wenn man  $\beta = -18$  kcal/Mol als Parameterwert verwendet und die  $H_0$  ( $K = 1$ )-Werte der Methyl-azulene zum Vergleich heranzieht. Ob dies darauf zurückzuführen ist, dass man, wie bereits weiter oben ausgeführt wurde, infolge des polaren Charakters der Azulene grössere Unterschiede als die hier errechneten für die stellungsisomeren Ionen erwarten darf, oder ob bei den Azulenen der Induktionseffekt eine ausschlaggebende Rolle spielt, kann nur durch eine umfassendere



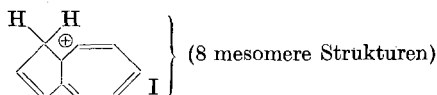
Untersuchung und bei besserer Näherung entschieden werden. Auch müssten Messungen, die nicht an einem heterogenen System ausgeführt worden sind, vorliegen.

Wie die letzte Kolonne der Tab. 6 zeigt, sind bei allen Ionen mit Ausnahme der Ionen XI und XIV, die der gleichen Säkulardeterminante entsprechen, die  $N \rightarrow V_1$ -Übergänge kleiner als beim Ion I. Nur die Ionen XI und XIV zeigen eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Bande ( $N \rightarrow V_1$ ) (Ionen XI, XIV) = 1,1560  $\beta_{sp}$ , gegen  $N \rightarrow V_1$  (Ion I) = 1,1451  $\beta_{sp}$ .

### Zusammenfassung.

An Hand einer groben LCAO-Näherung der MO's der Azulenium-Ionen wurde unter bestimmten Voraussetzungen gezeigt:

1. Unter den möglichen Azulenium-Ionen vom Typus eines +  $S_2$ -Übergangszustandes besitzt das Ion I die grösste Resonanzenergie.



2. Die anderen möglichen Ionen (II bis VI) stehen in verschwindend kleinen Mengen mit dem Ion I im Gleichgewicht.

3. Die Verschiebung der langwelligsten Bande nach kürzeren Wellenlängen, die beim Übergang des Azulens in das Azulenium-Ion auftritt, kann nur durch das Ion I erklärt werden.

4. Die abnorme Basizität des Azulens wird an Hand der Differenzen zwischen den Resonanzenergien der freien Kohlenwasserstoffe und ihrer konjugierten Ionen erklärt.

5. Der Einfluss der Methylgruppen auf die Basizität der Methylazulene wird untersucht. Es wird auf die Schwierigkeiten, die einer solchen Abschätzung entgegenstehen, hingewiesen.

6. An Hand der *Pauling'schen* Regel über die Verknüpfung zwischen Resonanzenergie und Zahl unangeregter Grenzstrukturen wird auf einen wesentlichen Unterschied zwischen alternierenden und nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen hingewiesen.

Herrn Prof. Dr. *Pl. A. Plattner* möchten wir für anregende Diskussionen sowie für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes unseren herzlichsten Dank aussprechen. Der eine von uns (*E. H.*) dankt der *Rockefeller Foundation* für die gewährte Unterstützung.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, und  
Istituto di Chimica Generale e Inorg. del Politecnico, Milano.