

## 273. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

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

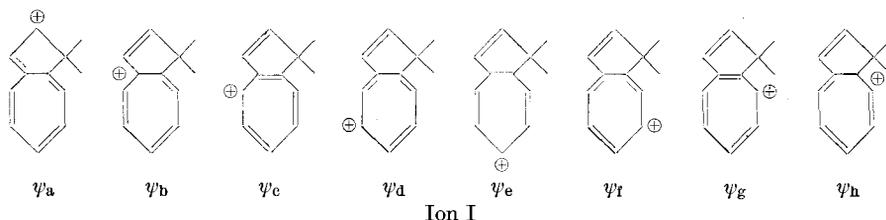
### Die basischen Eigenschaften der Azulene (Teil III)

von L. H. Chopard-dit-Jean und E. Heilbronner.

(27. VIII. 52.)

#### 1. Einleitung.

Im ersten<sup>2)</sup> und zweiten<sup>3)</sup> Teil der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Azulene Basen sind, die in stark saurem Milieu ( $H_0 \approx 0,0$  bis  $-1,0$ )<sup>4)</sup> in Form ihrer konjugierten Säure als Azulenium-Ionen<sup>5)</sup> vorliegen. Für die Struktur dieser Ionen wurde ein Modell vorgeschlagen, das sich in der Sprache der VB-Theorie<sup>6)</sup> durch die folgenden acht unangeregten Grenzstrukturen charakterisieren lässt:



Die Wellenfunktion  $\Psi$ , die den wahren Zustand des Ions I<sup>7)</sup> am besten beschreibt, ist dann in erster Näherung die Summe  $\Psi = \sum_{j=a}^h C_j \psi_j$ , worin  $\psi_j$  die zur Grenzstruktur j gehörige Wellenfunktion bedeutet<sup>8)</sup>.

Dieses Modell liefert vor allem eine Erklärung für die gegenüber anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen abnorm hohe Basizität der Azulene und für die tiefgreifende Veränderung, die das Absorptionsspektrum dieser Verbindungen erfährt, wenn man sie in starken Säuren löst.

<sup>1)</sup> 102. Mitteilung, Helv. **35**, 1637 (1952).

<sup>2)</sup> Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. **35**, 1036 (1952).

<sup>3)</sup> E. Heilbronner & M. Simonetta, Helv. **35**, 1049 (1952).

<sup>4)</sup>  $H_0$  = Hammett'sche Säurefunktion. Vgl. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York 1940, Seite 268.

<sup>5)</sup> Dieser Name wurde von Pl. A. Plattner, Chimia **4**, 260 (1950), vorgeschlagen.

<sup>6)</sup> VB-Theorie = „Valence-bond-Theorie“ (HLSP-Methode). Vgl. C. A. Coulson, Valence, Oxford 1952.

<sup>7)</sup> Die den Ionen beigegefügtten römischen Zahlen beziehen sich auf die im Teil II eingeführte Numerierung.

<sup>8)</sup> Betreffend Einzelheiten über das Ion I sei auf den Teil II und auf den Anhang der vorliegenden Arbeit verwiesen.

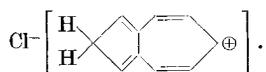
Bereits im Teil I erwähnten wir, dass diese Veränderung des Absorptionsspektrums das augenfälligste Merkmal für den Übergang der Azulene in ihre konjugierten Säuren liefert, indem nämlich die tiefblaue Farbe der Azulene verschwindet und die entstehenden Lösungen, je nach Substitution des Azulens, hellgelb bis orange oder rötlich erscheinen<sup>1)</sup>. Den gleichen Farbumschlag beobachtet man beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über Azulene, wobei sich gelbbraune Öle bilden, die beim Stehenlassen an der Luft Chlorwasserstoff wieder abgeben, bis das ursprüngliche Azulen zurückbleibt<sup>2)</sup>.

Absorptionsspektren, die die Übergänge Azulen  $\rightarrow$  Azulenium-Ion, 2-Methyl-azulen  $\rightarrow$  2-Methyl-azulenium-Ion<sup>3)</sup> und Guaj-azulen  $\rightarrow$  3,8-Dimethyl-5-isopropyl-azulenium-Ion kennzeichnen, haben wir bereits veröffentlicht<sup>4)</sup>. Es wurde gezeigt, dass beim Auflösen der Azulene in Schwefelsäure (und in anderen starken Säuren) das charakteristische Absorptionsspektrum dieser Verbindungen einem neuen, den Ionen zuzuschreibenden Spektrum Platz macht. Das langwelligste Absorptionsmaximum des Azulens verschwindet (Maximum Nr. 5<sup>5)</sup>), je nach Substitution zwischen 560 m $\mu$  und 610 m $\mu$ ). Das langwelligste Absorptionsmaximum des entstehenden Azulenium-Ions liegt wesentlich kurzwelliger zwischen 350 m $\mu$  und 370 m $\mu$ . Wir haben dieses Maximum als Maximum A bezeichnet<sup>6)</sup>. In den im Teil I untersuchten Fällen bewirkte die Substitution des Ions mit Alkyl-Gruppen jeweils eine bathochrome Verschiebung des Maximums A gegenüber dem gleichen Maximum beim nichtsubstituierten Azulenium-Ion.

Eine grobe MO-Rechnung<sup>7)</sup> nullter Näherung für die acht prinzipiell möglichen Methyl-azulenium-Ionen ergab<sup>8)</sup>, dass für das 5-Methyl-azulenium-Ion und das 8-Methyl-azulenium-Ion (Ion XI

<sup>1)</sup> Erstmals beobachtet von *A. E. Sherndal*, *Am. Soc.* **37**, 167, 1537 (1915); *R. E. Kremers*, *Am. Soc.* **45**, 717 (1923).

<sup>2)</sup> *Pl. A. Plattner*, Habilitationsschrift ETH, Zürich (1943); *W. Treibs*, *A.* **576**, 110 (1952). *Treibs* hat in dieser Arbeit für das Ion, das bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azulen entsteht, die folgende Formel vorgeschlagen:



Diese Formel vermag, wie im Teil II gezeigt wurde, keine der beobachteten Eigenschaften des Azulenium-Ions zu erklären. Sie ist sinngemäss durch die Formel des Ions I zu ersetzen.

<sup>3)</sup> Die Numerierung der Kohlenstoffatome im Azulenium-Ion entspricht der Numerierung im Azulen, wobei die Methylengruppe immer in Stellung 1 steht.

<sup>4)</sup> Siehe Teil I, Fig. 1, 2 und 3, sowie Tabelle 1.

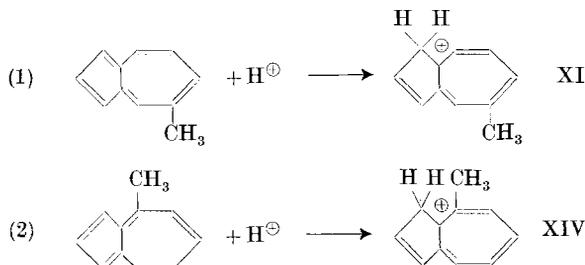
<sup>5)</sup> *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner*, *Helv.* **30**, 910 (1947).

<sup>6)</sup> Vgl. Fig. 1, Seite 2174.

<sup>7)</sup> MO = „molecular orbital“. Vgl. *C. A. Coulson*, *Valence*, Oxford 1952.

<sup>8)</sup> Siehe Teil II, Tabelle 6.

und XIV respektive), die sich entsprechend den Reaktionsgleichungen (1) und (2) aus dem 5-Methyl-azulen und dem 4-Methyl-azulen bilden können, eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande (Maximum A) zu erwarten sei.



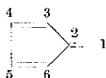
Solche natürliche hypsochrome Verschiebungen durch Alkylsubstitution<sup>1)</sup> sind bisher nur bei den Azulenen im direkten Vergleich der Absorptionsspektren substituierter und nichtsubstituierter Verbindungen beobachtet worden<sup>2)</sup>. Da wir nun das Azulenium-Ion entsprechend unserer Formulierung als eine neue molekulare Spezies betrachten, deren  $\pi$ -Elektronensystem von demjenigen des Azulens verschieden ist, war es von besonderem Interesse, die oben zitierten Voraussagen experimentell zu überprüfen. Dies um so mehr, als durch eine Bestätigung dieser Voraussagen unser Modell bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

In der vorliegenden Arbeit sollen aus diesem Grund die Absorptionsspektren einer Reihe von Azulenium-Ionen beschrieben werden. Dabei wird versucht, die beobachteten Regelmässigkeiten an Hand einfacher MO-theoretischer Berechnungen mit der Struktur der Azulenium-Ionen in Zusammenhang zu bringen.

Abgesehen von diesem mehr theoretischen Ziel bietet die Aufnahme von Absorptionsspektren der Azulenium-Ionen ein wertvolles Hilfsmittel bei der Identifizierung derjenigen natürlichen oder synthetisch gewonnenen Azulene, aus denen sich die Ionen gebildet haben.

<sup>1)</sup> Mme A. Pullman & B. Pullman, Trans. Faraday Soc. (Discussions) **9**, 46 (1950); R. D. Brown, Nature **169**, 286 (1952).

<sup>2)</sup> Pl. A. Plattner, Helv. **30**, 283 E (1941); Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Helv. **30**, 910 (1947); B. Pullman, M. Mayot & G. Berthier, J. Chem. Phys. **18**, 257 (1950); H. C. Longuet-Higgins & R. G. Souden, Soc. **1952**, 1404. Hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums durch Alkyl-Substitution kann prinzipiell auch bei anderen nichtalternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen auftreten. Beim Fulven



tritt eine hypsochrome Verschiebung bei der Alkylsubstitution in Stellung 1 ein. Diese Verschiebung kann aber nicht durch eine vergleichende Messung festgestellt werden, da in Stellung 1 nicht- oder nur monoalkyl-substituierte Fulvene unbekannt sind.

Herrn Prof. Dr. *Pl. A. Plattner* und Herrn P.-D. Dr. *A. Fürst* möchten wir an dieser Stelle für die Überlassung der hier untersuchten Verbindungen herzlichst danken. Ausserdem sind wir Herrn Dr. ing. *H. Pommer* von der Universität Braunschweig zu ganz besonderem Dank verpflichtet, da er uns die beiden für die vorliegende Arbeit wichtigsten Azulene (5-Methyl-azulen und 4,7-Dimethyl-azulen) in grosszügiger Weise zur Verfügung stellte<sup>1)</sup>.

## 2. Das experimentelle Material.

Der Beschreibung der experimentellen Resultate wollen wir folgende Bemerkung vorausschicken. Es ist wichtig, dass man sich bereits an dieser Stelle Rechenschaft darüber gibt, dass sich aus einem gegebenen Azulen prinzipiell zwei Azulenium-Ionen bilden können, indem das Proton entweder an das Kohlenstoffatom 1 oder an das Kohlenstoffatom 3 des Azulens gebunden wird. In manchen Fällen, wie zum Beispiel beim Azulen oder beim 2-Methyl-azulen (das heisst immer dann, wenn die Molekel die Symmetrie  $C_{2v}$  aufweist), führen beide Anlagerungsmöglichkeiten symmetriebedingt zum gleichen Ion. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass auch bei Azulen niedrigerer Symmetrie meist eines der beiden möglichen Ionen um so viel energetisch günstiger ist, dass das Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen, tautomeren Ionen völlig zu seinen Gunsten verschoben ist. Das Spektrum, das man beim Auflösen des entsprechenden Azulens in einer starken Säure erhält, ist dann ausschliesslich das Absorptionsspektrum dieses einen Ions. Sind die Bildungsmöglichkeiten für beide tautomeren Ionen energetisch ungefähr gleich günstig, so erhält man beim Lösen des Azulens in starken Säuren ein Gemisch dieser beiden Ionen. Das Spektrum entspricht dann natürlich diesem Gemisch.

Wir werden deshalb in diesem Abschnitt die Spektren nach den Azulen benennen, aus denen sich das oder die Ionen gebildet haben.

In den Fig. 1 bis 4 sind die Absorptionsspektren einer Reihe von Azulen (gelöst in 50-proz. Schwefelsäure) in Form von „ $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  gegen  $\lambda$ “-Kurven dargestellt. Der Aufnahmebereich liegt zwischen 220  $m\mu$  und 400  $m\mu$  im nahen Ultraviolett. Die Abszisse ist in  $m\mu$  geeicht, die Ordinate in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ -Einheiten definiert durch die Gleichung

$$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\lambda) = \log D(\lambda) - \log l - \log c.$$

In dieser Formel bedeutet  $D(\lambda)$  die optische Dichte als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  ( $D(\lambda) = \log J_0(\lambda)/J(\lambda)$ ),  $l$  die Schichtdicke in cm und  $c$  die Konzentration in Mol/Lit. Jede Kurve stellt das Mittel aus zwei bis vier unabhängigen Aufnahmen dar, wobei die Reproduzierbarkeit der Lage der Absorptionsmaxima etwa  $\frac{1}{4} m\mu$  und diejenige der  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ -Werte 0,05 Einheiten beträgt. Alle Aufnahmen wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer Modell DU aufgenommen. Über Einzelheiten der Aufnahmetechnik orientiert der experimentelle Teil. Dort findet sich auch eine Zusammenstellung über die Herkunft und Reinheit der verwendeten Präparate.

<sup>1)</sup> *H. Pommer*, Naturwiss. **39**, 44 (1952).

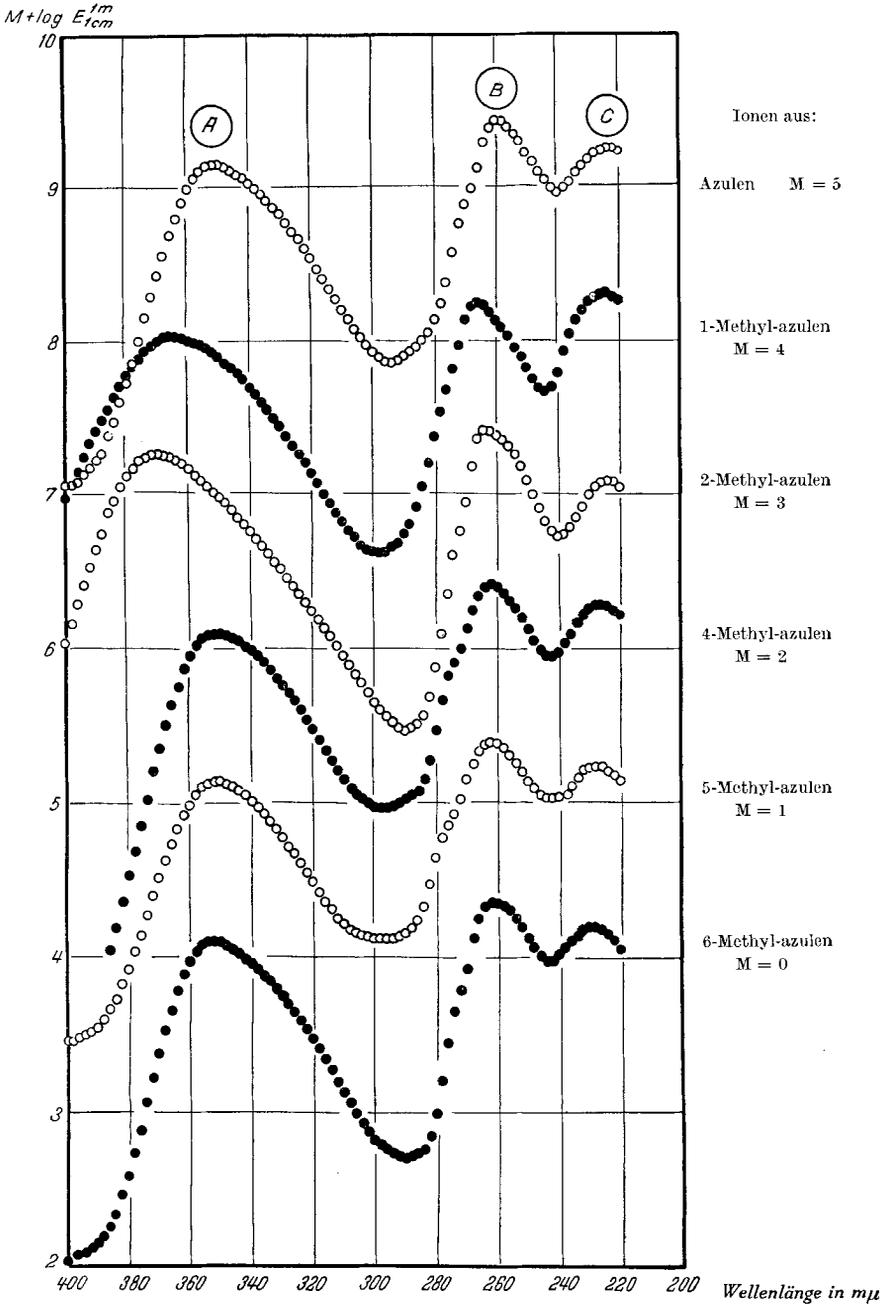


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektren der Ionen aus Azulen und den fünf isomeren Monomethyl-azulenen in 50-proz. Schwefelsäure.

$M + \log E_{1cm}^{1m}$

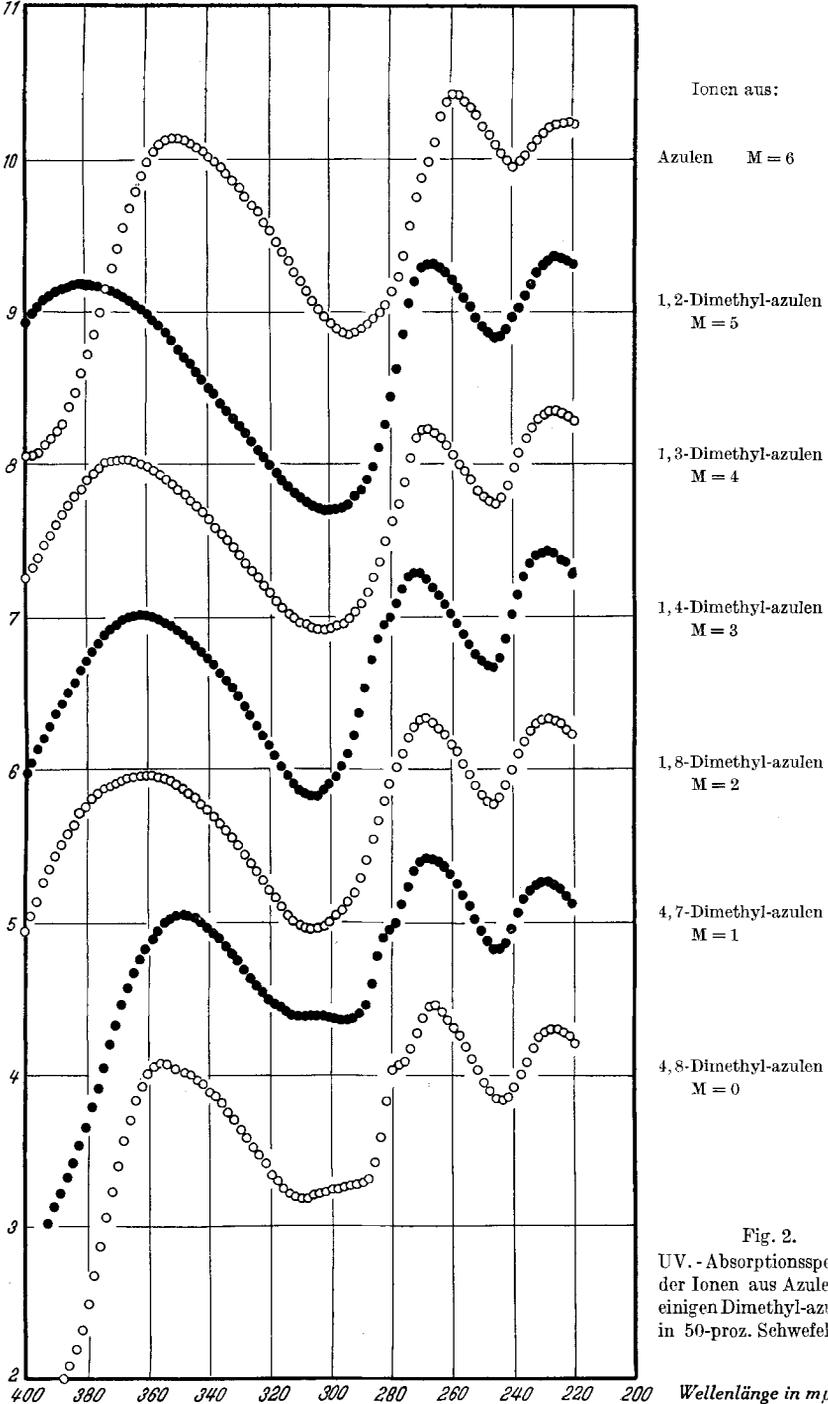


Fig. 2.  
UV.-Absorptionsspektren  
der Ionen aus Azulen und  
einigen Dimethyl-azulenen  
in 50-proz. Schwefelsäure.

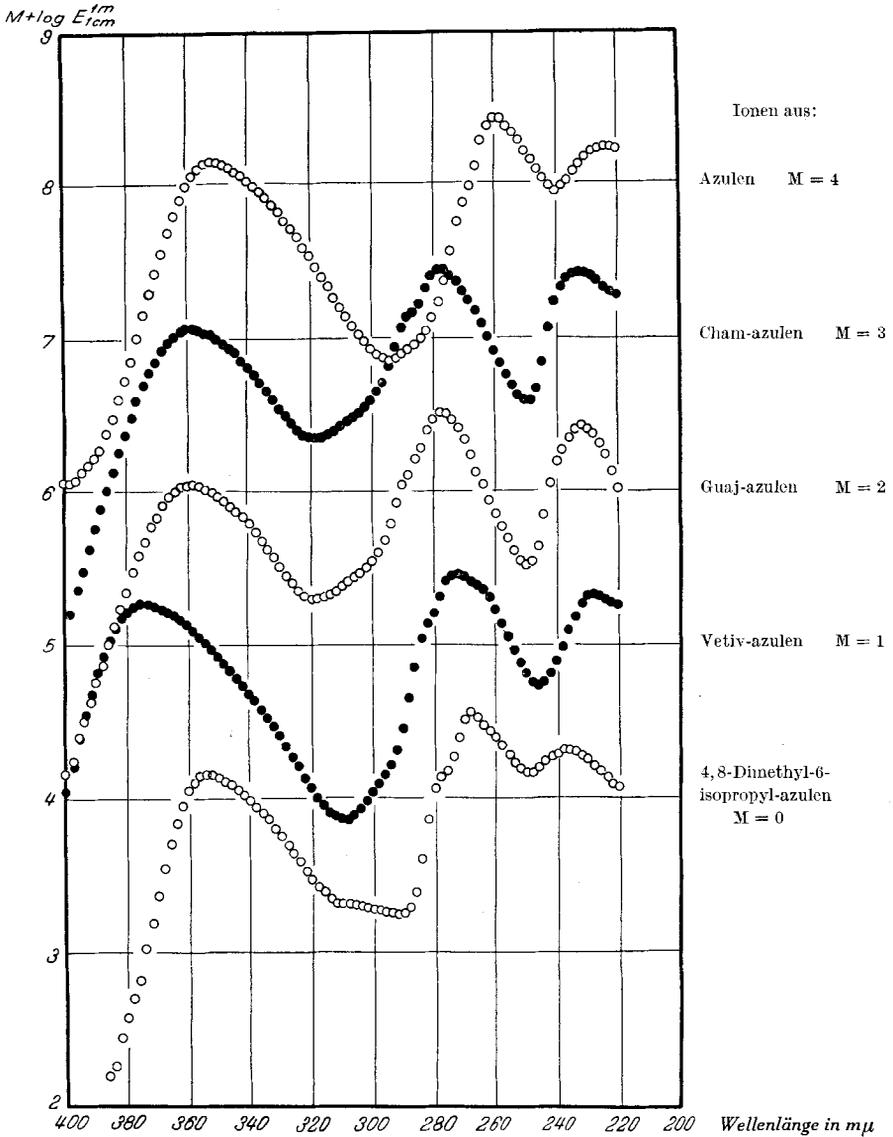


Fig. 3.

UV.-Absorptionsspektren der Ionen aus Azulen und einigen dreifach alkyl-substituierten Azulen in 50-proz. Schwefelsäure.

In der Tab. 1 sind die Werte für  $\lambda_{\max}$  und  $\log E_{1\text{cm},\max}^{1m}$  zusammengestellt worden. Zu diesem Zweck haben wir die drei beobachtbaren Maxima, von langen Wellenlängen herkommend, mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet, wie dies für das unsubstituierte Azulenium-Ion in Fig. 1 angegeben ist. Die in den Kolonnen 5, 9 und 12 der

Tab. 1 unter dem Titel  $D_A$ ,  $D_B$  und  $D_C$  angegebenen Werte in  $m\mu$  bedeuten die Differenzen

$$D_X = \lambda_{\max, X} (\text{Azulenium-Ionen aus substituiertem Azulen}) - \lambda_{\max, X} (\text{Azulenium-Ion}),$$

wobei für X entsprechend A, B oder C einzusetzen ist.

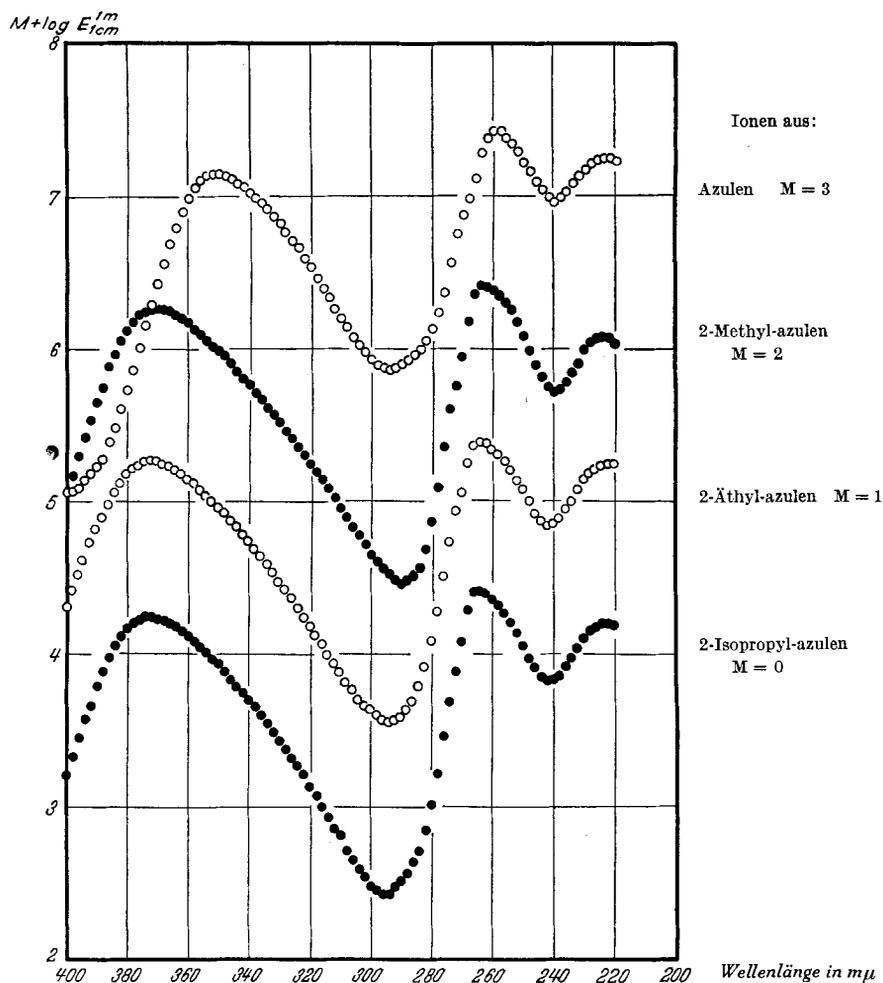


Fig. 4.

UV.-Absorptionsspektren der Ionen aus Azulen und einigen 2-Alkyl-azulenen in 50-proz. Schwefelsäure.

Schliesslich haben wir in der Kolonne 6 der gleichen Tab. noch die Differenz in  $m\mu$  zwischen dem Maximum Nr. 5<sup>1)</sup> der freien Azulene (gelöst in Petroläther) und dem Maximum A der Ionen, die man beim Auflösen dieser Azulene in 50-proz. Schwefelsäure erhält, eingetragen. Diese Differenz wurde mit  $V_A$  bezeichnet.

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Helv. **30**, 910 (1952).

Tabelle 1.

1	2	A				B			C			
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Nr.	Azulenium-Ionen aus:											
	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\log E_{1\text{cm}}$	D <sub>A</sub> (m $\mu$ )	V <sub>A</sub> <sup>1)</sup> (m $\mu$ )	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\log E_{1\text{cm}}$	D <sub>B</sub> (m $\mu$ )	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\log E_{1\text{cm}}$	D <sub>C</sub> (m $\mu$ )		
1	351 <sub>5</sub> <sup>2)</sup>	4,10	—	—	—228 <sub>5</sub>	259	4,38	—	222	4,15	—	
2	366 <sub>3</sub> <sup>3)</sup>	4,00	14 <sub>5</sub>	—	—242	266	4,22	7	224	4,30	2	
3	370	4,29	18 <sub>5</sub>	—	—195 <sub>5</sub>	262 <sub>5</sub>	4,43	3 <sub>5</sub>	225	4,08	3	
4	351	4,11	—0 <sub>5</sub>	—	—217	262	4,35	3	227	4,25	5	
5	351	4,10	—0 <sub>5</sub>	—	—241	261 <sub>5</sub>	4,38	2 <sub>5</sub>	228	4,16	6	
6	353	4,14	1 <sub>5</sub>	—	—212	261 <sub>5</sub>	4,36	2 <sub>5</sub>	229 <sub>5</sub>	4,20	7 <sub>5</sub>	
7	382	4,16	30 <sub>5</sub>	—	—	267 <sub>5</sub>	4,28	8	226	4,31	4	
8	368 <sub>5</sub>	4,04	17	—	—	269	4,31	10	227	4,37	5	
9	362	4,03	10 <sub>5</sub>	—	—	271	4,30	12	228 <sub>5</sub>	4,44	6 <sub>5</sub>	
10	360 <sub>5</sub>	3,99	9	—	—	268 <sub>5</sub>	4,34	9 <sub>5</sub>	227 <sub>5</sub>	4,36	5 <sub>5</sub>	
11	348	3,76	—3 <sub>5</sub>	—	—	267 <sub>5</sub>	4,20	8 <sub>5</sub>	229	4,00	7	
12	355	4,07	3 <sub>5</sub>	—	—	267	4,47	8	227 <sub>5</sub>	4,29	5 <sub>5</sub>	
13	358 <sub>5</sub> <sup>4)</sup>	4,04	7	—	—	277 <sub>5</sub>	4,50	18 <sub>5</sub>	231 <sub>5</sub>	4,42	9 <sub>5</sub>	
14	374	4,25	22 <sub>5</sub>	—	—	272	4,44	13	228	4,31	6	
15	353 <sub>5</sub>	4,15	2	—	—	268	4,50	9	237	4,31	15	
16	358	4,07	6 <sub>5</sub>	—	—	277 <sub>5</sub>	4,46	18 <sub>5</sub>	232	4,42	10	
17	372 <sub>5</sub>	4,23	21	—	—	264	4,39	6	223	4,21	1	
18	373	4,24	21 <sub>5</sub>	—	—	264 <sub>5</sub>	4,40	6 <sub>5</sub>	223	4,19	1	

<sup>1)</sup> Für die Azulene haben wir die Werte  $\lambda_{\max}$  der langwelligsten Absorptionsmaxima der folgenden Arbeit entnommen: *Pl. A. Plattner & E. Heitbroner*, Helv. **30**, 910 (1947). Bei den angeführten Werten handelt es sich jeweils um das Maximum Nr. 5. Für das 2-Methyl-azulen haben wir den Mittelwert aus den  $\lambda_{\max}$ -Werten der Maxima Nr. 9 und 10 gebildet.

<sup>2)</sup> Im Teil I hatten wir 352 m $\mu$  für das Maximum A des Azulenium-Ions angegeben bei einem Extinktionskoeffizienten  $\log E_{1\text{cm}}$  von ca. 4,35. Dieser Wert konnte nicht mehr reproduziert werden. Vgl. dazu den experimentellen Teil dieser Abhandlung.

<sup>3)</sup> Bei einer Verdünnung von 4·10<sup>-5</sup>-m. tritt bei 359 m $\mu$  noch eine Schulterstelle auf, die bei höheren Konzentrationen (von 10<sup>-4</sup>-m aufwärts) nicht mehr nachgewiesen werden kann.

<sup>4)</sup> Im Teil I haben wir für diese Verbindung 357 m $\mu$  für  $\lambda_{\max}$  angegeben. Vgl. Fussnote <sup>3</sup>).

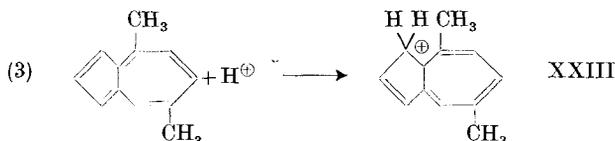
Sowohl hier, als auch bei den oben genannten Differenzen  $D_X$  bedeuten positive Werte eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen (bathochrome Verschiebung), negative eine solche nach kürzeren Wellenlängen (hypsochrome Verschiebung)<sup>1)</sup>.

Das Maximum A der Azulenium-Ionen ist jeweils um 200  $m\mu$  bis 240  $m\mu$  gegen kürzere Wellenlängen hin verschoben, als der Lage des Maximums Nr. 5 des Azulens entspricht, aus dem sich die Ionen gebildet haben. Dies ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, der Grund für das Verschwinden der blauen Farbe des Azulens beim Übergang in die konjugierte Säure. Ausläufer des Maximums A reichen bis in das sichtbare Gebiet hinein (oberhalb 410  $m\mu$ ), so dass die Lösungen hellgelb bis orange oder rötlich aussehen.

Der Extinktionskoeffizient  $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  des Absorptionsmaximums A beträgt im Durchschnitt 13000, während er für das Maximum Nr. 5 des freien Azulens nur etwa 350, oder nicht ganz zwei Zehnerpotenzen weniger beträgt. Auch die zweite Absorptionsbande der Azulene (mit einem Schwerpunkt bei 340  $m\mu$ ) weist einen um eine Zehnerpotenz kleineren Extinktionskoeffizienten als das Maximum A der Ionen auf<sup>2)</sup>.

Bei den im Fünfring mono-substituierten Azulenium-Ionen ist das Maximum A gegenüber dem gleichen Maximum beim nichtsubstituierten Azulenium-Ion stark nach längeren Wellenlängen hin verschoben (bathochrome Verschiebung).  $D_A$  beträgt für das 2-Methyl-azulenium-Ion +18,5  $m\mu$  und für das 3-Methyl-azulenium-Ion<sup>3)</sup> +14,5  $m\mu$ . Es sei hier daran erinnert, dass Substitution durch eine Alkyl-Gruppe in Stellung 2 beim Azulen eine hypsochrome Verschiebung von -13,5  $m\mu$  hervorruft, das heisst, gerade den umgekehrten Effekt bewirkt wie beim Ion. Hingegen sind die Verschiebungen des langwelligsten Maximums durch Alkyl-Substituenten in Stellung 1 auch beim Azulen bathochrom und zwar um +28  $m\mu$ .

Rein qualitativ sei hier festgehalten, dass das Maximum A der Ionen, die aus 4-Methyl-azulen und 5-Methyl-azulen entstehen, die erwartete hypsochrome Verschiebung, wenn auch in geringem Masse, aufweist. Immerhin sind die Verschiebungen mit dem Wert -0,5  $m\mu$  ausserhalb der Fehlergrenze und besonders beim Übereinanderlegen der Spektren recht deutlich sichtbar. Wirkliche Beweiskraft kommt allerdings erst dem Spektrum der Ionen aus dem 4,7-Dimethyl-azulen zu. Aus diesem kann sich das Ion XXIII entsprechend der Reaktionsformel (3) bilden, welches an beiden hypsochromaktiven Stellen 5 und 8 je eine Methyl-Gruppe trägt.



Die gemessene Verschiebung beträgt hier -3,5  $m\mu$ .

### 3. Diskussion der experimentellen Resultate.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass die beobachteten Verschiebungen  $D_A$  in befriedigender Übereinstimmung mit den auf MO-theoretischer Grundlage berechneten Werten stehen, und dass somit unser Modell zu einem guten Verständnis der beobachteten spektroskopischen Tatsachen führt.

<sup>1)</sup> Über die Zulässigkeit des Terms „hypsochrome Verschiebung“ für die in der Kolonne 6 der Tab. 1 angegebenen Werte  $V_A$  vgl. die Fussnote <sup>3)</sup>, Seite 1039, im Teil I dieser Arbeit.

<sup>2)</sup> Diese Intensitätsüberhöhung in einem relativ langwelligem Spektralbereich kann beim Nachweis von Azulen in Gemischen nutzbringend ausgewertet werden.

<sup>3)</sup> Das 3-Methyl-azulenium-Ion entsteht aus dem 1-Methyl-azulen!

Wie im Anhang beschrieben wird, lässt sich der Einfluss einer Alkylgruppe auf das langwelligste Absorptionsmaximum summarisch durch die folgende einfache Formel darstellen:

$$D_{A,r} = I_{A,r} + E_{A,r} \text{ (in } m\mu\text{)}.$$

Hierin bedeutet  $D_{A,r}$  die theoretisch berechnete Verschiebung des Maximums A gegenüber dem gleichen Maximum im Absorptionsspektrum des nicht substituierten Azulenium-Ions als Folge einer Alkylsubstitution an der Stelle r. Die Formel soll besagen, dass sich die Gesamtverschiebung additiv aus zwei Einzelverschiebungen zusammensetzt, von denen die eine,  $I_{A,r}$ , durch den induktiven Effekt (I-Effekt), die andere,  $E_{A,r}$ , durch den elektromeren Effekt (E-Effekt) des Substituenten hervorgerufen wird. Der letztere Effekt ist im Fall der Substitution durch eine Alkylgruppe ein Hyperkonjugationseffekt.

Wesentlich an unserer Formel ist, dass sich sowohl  $I_{A,r}$  als auch  $E_{A,r}$  unter den üblichen Annahmen der MO-Theorie durch eine einfache Störungsrechnung a priori ermitteln lassen. Das Resultat einer solchen Rechnung ist, spezialisiert auf die Substitution durch Methyl-Gruppen in den verschiedenen Stellungen r des Azulenium-Ions, in Tab. 2 zusammengefasst.

Die Resultate beziehen sich, wie bereits gesagt, durchwegs auf Methyl-Gruppen, und sie sind nicht ohne weiteres auf andere Alkyl-Gruppen übertragbar<sup>1)</sup>. In der ersten und zweiten Kolonne der Tab. 2 ist die Stellung der Methyl-Gruppe im Ion und die Nummer des Ions angegeben. Die dritte Kolonne gibt an, aus welchem Azulen sich das entsprechende Ion bilden kann. Die den individuellen Effekten zuzuschreibenden Verschiebungen  $I_{A,r}$  und  $E_{A,r}$  sowie die Gesamtverschiebung  $D_{A,r}$  sind in den letzten drei Kolonnen angegeben.

Um die beobachteten Verschiebungen  $D_A$  im Lichte der aus den MO-Berechnungen hervorgegangenen, theoretischen  $D_{A,r}$ -Werte deuten zu können, sind die folgenden Annahmen notwendig. Sie sind aus dem Vergleich der beobachteten mit den berechneten Werten gefolgert worden und deshalb natürlich als ad-hoc-Hypothesen zu werten. Immerhin haben sie den Vorzug, plausibel zu sein<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> In diesem Zusammenhang sei aber darauf hingewiesen, dass Azulene, die an der gleichen Stelle durch eine beliebige Alkyl-Gruppe substituiert sind, soweit bis jetzt bekannt, das gleiche Spektrum (also auch die gleiche Verschiebung gegenüber dem Spektrum des nichtsubstituierten Azulens) aufweisen. Diese Tatsache steht im Widerspruch zur Ansicht, die man sich heute über den Mechanismus der hypsochromen und bathochromen Verschiebungen in nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen macht.

<sup>2)</sup> Diese Annahmen sind nur deshalb notwendig, weil, wie bereits erwähnt, aus einem Azulen jeweils zwei Ionen in unbekanntem Mengenverhältnis entstehen können. Die Berechnungen der Werte  $D_{A,r}$  enthalten ausser den üblichen, nicht auf das vorliegende Problem zugeschnittenen Vereinfachungen keine weiteren Annahmen und vor allem keine Parameter, die unser Problem spezifisch betreffen würden. Die berechneten Werte  $D_{A,r}$  sind deshalb von den experimentellen Messungen unabhängig.

**Tabelle 2.**  
Berechnete Verschiebungen  $D_{A,r}$ .

1	2	3	4	5	6
Stellung der Methylgruppe im Ion:	Nr. des Ions: <sup>1)</sup>	Methyl-azulen, aus dem sich das Ion bilden kann:	$I_{A,r}$ in $m\mu$	$E_{A,r}$ in $m\mu$	$D_{A,r}$ in $m\mu$
r = 2	VIII	2-Methyl-azulen	+4,1	+15,2	+19,3
3	IX	1-Methyl-azulen	+5,1	+9,0	+14,1
4	X	4-Methyl-azulen	+1,9	+4,1	+6,0
5	XI	5-Methyl-azulen	-3,9	+0,8	-3,1
6	XII	6-Methyl-azulen	-0,3	+3,4	+3,1
7	XIII	5-Methyl-azulen	-0,3	+3,4	+3,1
8	XIV	4-Methyl-azulen	-3,9	+0,8	-3,1

1. Die auf Grund einer in erster Näherung SCF<sup>2)</sup> MO-Berechnung erhaltenen Verschiebungswerte  $D_{A,r}$  für Azulenium-Ionen mit einer Methyl-Gruppe in Stellung r sollen, wenigstens in grossen Zügen, richtig sein<sup>3)</sup>.

2. Das eintretende Proton soll, wenn möglich, an einer unbesetzten Stellung 1 oder 3 eintreten<sup>4)</sup>. Diese Regel weist eine wichtige Ausnahme, nämlich die Regel 3) auf.

3. Besitzt die Molekel zwei Alkylgruppen in peri-Stellung, zum Beispiel in Stellung 1 und 8, so kann in diesem Fall das Proton auch in der bereits mit einer Alkyl-Gruppe substituierten Stelle 1 eintreten. Der Energiegewinn beim Übergang der beiden in peri-Stellung stehenden Substituenten aus der cis-Form in die verzahnte Stellung ist so gross, dass die durch das Ausschalten der einen Alkylgruppe aus dem Resonanzsystem verlorene Energie (ca. 3,0 kcal/Mol) wieder wettgemacht wird. In diesem Fall wird man ein Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren erwarten, dessen Lage allerdings nicht ohne weiteres berechnet oder abgeschätzt werden kann. Immerhin sollen die beobachteten Verschiebungen innerhalb der Grenzen liegen, die durch die theoretischen Verschiebungen der beiden möglichen Ionen gesteckt werden.

In der Tab. 3 haben wir die beobachteten Verschiebungen  $D_A$  mit den berechneten Werten  $D_A$  verglichen. In der zweiten Kolonne sind die Azulene angegeben, aus denen sich die Ionen der dritten

<sup>1)</sup> Vgl. Fussnote <sup>2)</sup>, Seite 2170.

<sup>2)</sup> SCF = „self consistent field“. (Siehe Anhang.)

<sup>3)</sup> Dort, wo aus einem Azulen nur ein bestimmtes Ion entsteht, liegen die berechneten und experimentell ermittelten Werte nie mehr als 2  $m\mu$  (in einem Fall 3,4  $m\mu$  bei rund 30  $m\mu$  Gesamtverschiebung) auseinander.

<sup>4)</sup> Im Teil II wurde gezeigt, dass ein Eintreten des Protons an einer anderen als der Stelle 1 (oder 3) energetisch höchst ungünstig ist, da bereits das nächststabilere Ion mit der Methyl-Gruppe in Stellung 5 eine um 7,5 kcal/Mol ungünstigere Resonanzenergie aufweist.

Kolonne gebildet haben. Können sich aus einem Azulen entsprechend den oben zitierten Regeln zwei Azulenium-Ionen im Gleichgewicht bilden, so sind diese separat aufgeführt. In der vierten Kolonne ist detailliert angegeben, wie sich die berechnete Verschiebung  $D_A$  aus den Teilverschiebungen  $D_{A,r}$  für die einzelnen Substituenten in den Stellungen  $r$  zusammensetzt, sowie die unter gewissen Voraussetzungen empirisch berechneten Anteile (in Prozenten), wenn zwei Ionensorten miteinander im Gleichgewicht stehen.

1-Methyl-azulen, 2-Methyl-azulen und 6-Methyl-azulen liefern, wie in den Zeilen 2, 3 und 6 der Tab. 3 angegeben ist, nur die Ionen IX, respektive VIII und XII. Diese Beschränkung ist für das 2-Methyl-azulen und das 6-Methyl-azulen durch die Symmetrie ( $C_{2v}$ ) der Molekel bedingt, beim 1-Methyl-azulen hingegen durch die um rund 3 kcal/Mol geringere Resonanzenergie des 1-Methyl-azulenium-Ions (Ion VII, Teil II) gegenüber dem 3-Methyl-azulenium-Ion (Ion IX).

Aus dem 4-Methyl-azulen und dem 5-Methyl-azulen können jeweils zwei energetisch ungefähr gleichwertige Ionen entstehen. Es sind dies die Ionen X und XIV einerseits, sowie XI und XIII andererseits. Über die Stabilität der einzelnen Partner jedes Ionenpaares ist, wie die Tab. 6 des Teils II zeigt, aus der Theorie nur soviel zu entnehmen, dass sie für alle von annähernd gleicher Grösse ist und dass wir deshalb erwarten können, in der Lösung die beiden jeweils möglichen, tautomeren Ionen in Mengen gleicher Grössenordnung gegenwärtig zu finden. Diese Folgerung scheint sich zu bestätigen, denn die beobachteten hypsochromen Verschiebungen  $D_A$  liegen für jedes der beiden aus 4-Methyl- und 5-Methyl-azulen entstehenden Ionenpaare zwischen den für die beiden Partner individuell berechneten Werten  $D_A$ . Wir haben in der vierten Kolonne für diese Ionen diejenigen Prozentzahlen angegeben, die aus den theoretischen Werten  $D_A$  jedes Ions die beobachtete Verschiebung  $D_A$  des Ionenpaares reproduziert<sup>1)</sup>.

Diese willkürliche Festsetzung soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Theorie hier doch zwei wesentliche Punkte trifft. Erstens sagt sie die Möglichkeit einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums  $A$  für die Ionenpaare aus 4-Methyl- und 5-Methyl-azulen voraus, und zweitens gibt sie eine Erklärung für die Tatsache, dass die entstehenden Azulenium-Ionen in Mengen gleicher Grössenordnung gegenwärtig sind.

Eine interessante qualitative Kontrolle der im vorhergehenden Abschnitt geschätzten Prozentzahlen bietet das 4,7-Dimethyl-azulen.

<sup>1)</sup> Dazu muss man die Annahme treffen, dass jedem Ion der annähernd gleiche Extinktionskoeffizient zukommt, da sonst das Ion mit dem höheren Koeffizienten einzig für die Lage des Maximums verantwortlich wäre. Aber auch unter dieser Annahme darf die obige Abschätzung nur als ein Hinweis, keinesfalls aber als eine genaue Berechnung betrachtet werden.

Tabelle 3.

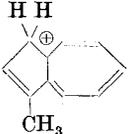
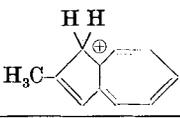
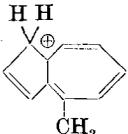
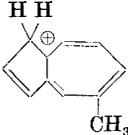
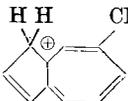
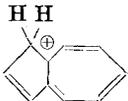
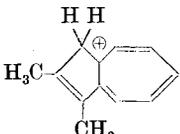
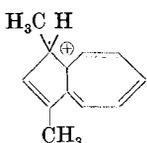
Nr.	Azulen	Ion	Aufbau der theoretisch berechneten Verschiebung $D_A$	$D_A$ (ber.)	$D_A$ (exp.)
2	1-Methyl-azulen	 IX		+ 14,1	+ 14,5
3	2-Methyl-azulen	 VIII		+ 19,3	+ 18,5
4	4-Methyl-azulen	 X	$D_{A,4} = +6,0$ Anteil = 29%	(- 0,5)	- 0,5
		 XIV	$D_{A,8} = -3,1$ Anteil = 71%		
5	5-Methyl-azulen	 XI	$D_{A,5} = -3,1$ Anteil = 58%	(- 0,5)	- 0,5
		 XIII	$D_{A,7} = +3,1$ Anteil = 42%		
6	6-Methyl-azulen	 XII		+ 3,1	+ 1,5
7	1,2-Dimethyl-azulen	 XVII	$D_{A,2} + D_{A,3} =$ $+ 19,3 + 14,1$	+ 33,4	+ 30,0
8	1,3-Dimethyl-azulen	 XVIII	$D_{A,3} = + 14,1$	+ 14,1	+ 16,5

Tabelle 3 (Fortsetzung).

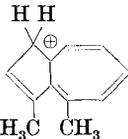
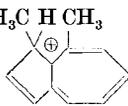
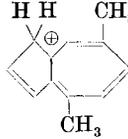
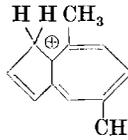
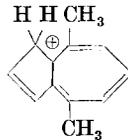
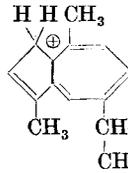
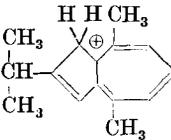
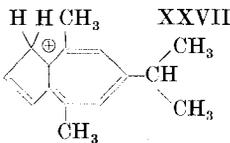
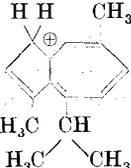
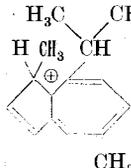
Nr.	Azulen	Ion	Aufbau der theoretisch berechneten Verschiebung $D_A$	$D_A$ (ber.)	$D_A$ (exp.)
9	1,4-Dimethylazulen	 XIX	$D_{A,3} + D_{A,8} =$ $+ 14,1 - 3,1$	+ 11,0	+ 10,5
10	1,8-Dimethylazulen	 XX	$D_{A,3} + D_{A,4} =$ $+ 14,1 + 6,0$ Anteil = 46%	(+ 20,1)	+ 7,5
		 XXI	$D_{A,8} = - 3,1$ Anteil = 54%	(- 3,1)	
11	4,7-Dimethylazulen	 XXII	$D_{A,4} + D_{A,7} =$ $+ 6,0 + 3,1 = + 9,1$ Anteil* = 22%	- 3,3	- 3,5
		 XXIII	$D_{A,5} + D_{A,8} =$ $- 3,1 - 3,1 = - 6,2$ Anteil* = 78%		
12	4,8-Dimethylazulen	 XXIV	$D_{A,4} + D_{A,8} =$ $+ 6,0 - 3,1$	+ 2,9	+ 3,5
13	Guaj-azulen	 XXV	$D_{A,3} + D_{A,5} + D_{A,8} =$ $+ 14,1 - 3,1 - 3,1$	+ 7,9	+ 7,0
14	Vetiv-azulen	 XXVI	$D_{A,2} + D_{A,4} + D_{A,8} =$ $+ 19,3 + 6,0 - 3,1$	+ 22,2	+ 22,5

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Azulen	Ion	Aufbau der theoretisch berechneten Verschiebung $D_A$	$D_A$ (ber.)	$D_A$ (exp.)
15	4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen	 XXVII	$D_{A,4} + D_{A,6} + D_{A,8} = + 6,0$ $+ 6,0 + 3,1 - 3,1$	+ 6,0	+ 2,0
16	Cham-azulen	 XXVIII	$D_{A,3} + D_{A,4} + D_{A,7} = (23,2)$ $+ 14,1 + 6,0 + 3,1$	(23,2)	+ 6,5
		 XXIX	$D_{A,5} + D_{A,8} = - 3,1 - 3,1$	(- 6,2)	

Aus diesem können sich entsprechend der Zeile 11 (Tab. 3) die Ionen XXII und XXIII bilden, für welche wir die theoretischen Verschiebungen additiv aus den Verschiebungen, die durch die einzelnen Methyl-Gruppen verursacht werden, ausrechnen können<sup>1)</sup>. Die so erhaltenen Werte  $D_A$  sind unter dem entsprechenden Ion angegeben.

Stellen wir uns des weiteren auf den Standpunkt, dass auch die durch die Methyl-Gruppen hervorgerufenen Änderungen in der Resonanzenergie additiv sind<sup>2)</sup>, so würden wir auf Grund der Prozentzahlen für die Ionen aus 4-Methyl- und 5-Methyl-azulen die unter den Ionen XXII und XXIII angegebenen Anteile erwarten. Aus diesen lässt sich dann die gesamte, für das Gemisch beider Ionen theoretisch zu erwartende Verschiebung ermitteln. Diese stimmt, wie ein Vergleich der Werte in den Kolonnen 5 und 6 zeigt, gut mit dem experimentellen Wert überein.

1,2-Dimethyl-azulen und 1,3-Dimethyl-azulen geben nur je ein Ion (Ion XVII und XVIII, Zeilen 7 und 8 der Tab. 3). Der Grund dafür liegt im Falle des 1,2-Dimethyl-azulens analog wie beim 1-Methyl-azulen in der kleineren Resonanzenergie des 1,2-Dimethyl-

<sup>1)</sup> Dass eine solche Additivitätsregel existiert, kann ähnlich der theoretischen Ableitung der Additivitätsregel für die Azulene (*H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden, Soc. 1952, 1404*) gezeigt werden.

<sup>2)</sup> Dass dies in erster Näherung zutrifft, lässt sich leicht durch eine Störungsrechnung beweisen.

azulenium-Ions gegenüber dem 2,3-Dimethyl-azulenium-Ion. Beim 1,3-Dimethyl-azulen (Zeile 8, Tab. 3) ist bemerkenswert, dass durch die Anlagerung eines Protons in Stellung 1 oder 3 in diesem Fall zwangsläufig eine Methyl-Gruppe aus dem Resonanzsystem ausgeschaltet wird und wir deshalb nur die einfache Verschiebung des 3-Methyl-azulenium-Ions erwarten dürfen. Das Eintreffen dieser Voraussage ist wiederum ein Hinweis darauf, dass das Proton in Stellung 1 eintritt.

Ein weiteres Beispiel für das Wirken der Additivitätsregel bietet das 3,8-Dimethyl-azulenium-Ion, das sich aus dem 1,4-Dimethyl-azulen bildet (Zeile 9, Tab. 3). Hierbei wirken in diesem Ion eine bathochrom-aktive und eine hypsochrom-aktive Methyl-Gruppe gegeneinander, um die beobachtete Verschiebung zu ergeben. Berechnete und gemessene Verschiebung stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Das gleiche gilt für das Ion aus 4,8-Dimethyl-azulen (Zeile 12, Tab. 3).

Einen Sonderfall bilden die beiden Ionen, die aus dem 1,8-Dimethyl-azulen entstehen können und auf die wir bereits zu Beginn dieses Kapitels hingewiesen haben. Hier liegt der beobachtete Wert für die Verschiebung innerhalb des recht weitgesteckten Bereiches, der durch die berechneten Verschiebungen  $D_A$  der Ionen XX und XXI (Zeile 10, Tab. 3) begrenzt ist. Den wie vorher berechneten Anteilen kommt auch hier wieder nur grössenordnungsmässiger Charakter zu.

Über die Verschiebungen des Maximums A in der Reihe Azulenium-Ion, 2-Methyl-azulenium-Ion, 2-Äthyl-azulenium-Ion und 2-Isopropyl-azulenium-Ion lässt sich leider im Moment wenig sagen. (Vergleiche die Werte in der Tab. 1, Kolonne 5, Zeilen 1, 3, 17 und 18.) Während die bathochrome Verschiebung vom Methyl- zum Äthyl-substituierten Ion um  $2,5 m\mu$  oder um rund 13% des Effekts zunimmt, kann keine weitere Verschiebungszunahme beim Übergang zum 2-Isopropyl-azulenium-Ion beobachtet werden. Es soll später an einem umfangreicheren Material versucht werden, über die Wechselwirkung des I-Effekts und des E-Effekts der Alkyl-Gruppen in Bezug auf die Absorptionsspektren der Azulene und ihrer Ionen experimentell Aufschluss zu erhalten<sup>1)</sup>. Für die Diskussion der im folgenden noch kurz besprochenen mehrfach substituierten Azulenium-Ionen ist vielleicht einzig festzuhalten, dass der Ersatz einer Methyl-Gruppe durch eine andere Alkyl-Gruppe innerhalb etwas weiter gesteckter Fehlergrenzen keine prinzipiell verschiedenen Effekte erwarten lässt.

So zeigen denn die Ionen aus Guaj-azulen, Vetiv-azulen und 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen, dass die Additivitätsregel auch hier immer noch gilt. Entsprechend den Zeilen 13, 14 und 15 der Tab. 3

<sup>1)</sup> Vgl. Fussnote <sup>1)</sup> Seite 2180.

ist die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten besser, als man eigentlich erwarten kann.

Schliesslich bleiben noch die Ionen aus Cham-azulen (Zeile 16 Tab. 3), dessen Struktur noch nicht eindeutig bewiesen worden ist. Man nimmt allgemein an, dass es sich um ein 1,5-Dimethyl-8-isopropyl-azulen handelt. Unglücklicherweise lässt sich gerade für diese Anordnung der Alkyl-Gruppen am wenigsten etwas über die Verschiebung sagen, da die beiden möglichen Ionen (XXVIII und XXIX) extrem entgegengesetzte Verschiebungen erwarten lassen und wir, nach den Erfahrungen mit den bisher beschriebenen Verbindungen, hier nicht die Möglichkeit haben, etwas Definitives über die relative Stabilität der beiden möglichen Ionen vorauszusagen.

Zusammenfassend sind die Resultate unserer Untersuchung in der Fig. 5 graphisch dargestellt. In der Darstellung sind die experimentellen Resultate durch grosse Kreise (entsprechend einer Streuung von  $\frac{1}{4}$  m $\mu$ ) eingetragen worden. Die theoretischen Verschiebungswerte sind, soweit sie eindeutig bestimmt sind, durch kleine volle Kreise angedeutet worden. Dort, wo Gleichgewichte zwischen zwei möglichen Ionen zu erwarten sind, bezeichnet ein dicker Strich den Bereich, innerhalb dessen der experimentelle Wert liegen muss.

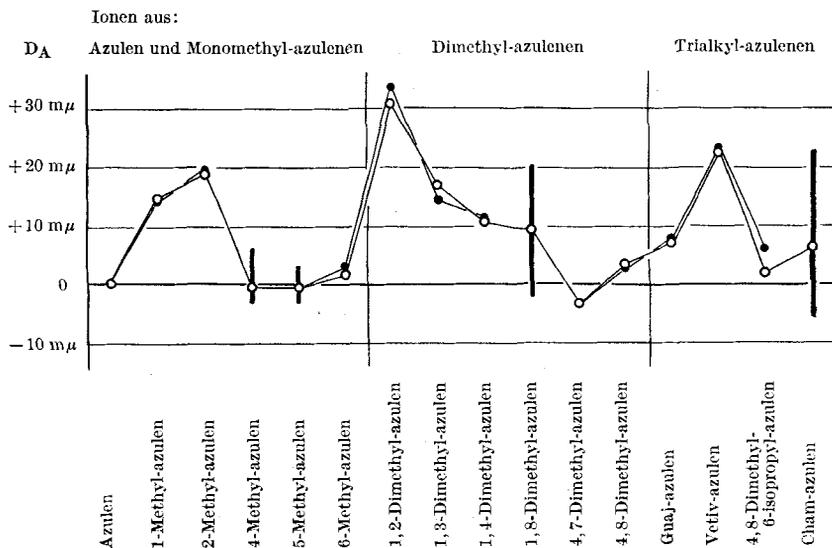


Fig. 5.

Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verschiebungswerte  $D_A$ . Die leeren Kreise beziehen sich auf die experimentell bestimmten Werte (o), die ausgefüllten Kreise auf die theoretisch berechneten (•). Dort, wo die Theorie nicht einen exakten Wert, sondern einen weiteren Bereich bestimmt, ist dieser durch einen vertikalen, dicken Strich gekennzeichnet.

Die Fig. 5 zeigt, dass das auf Grund einfacher MO-theoretischer Überlegungen vorgeschlagene Modell des Azulenium-Ions die wesentlichen Züge der Absorptionsspektren wiederzugeben vermag<sup>1)</sup>.

Der eine von uns (L.H.C.) dankt der Gemeinde La Chaux-de-Fonds und dem Kanton Neuenburg, der andere (E.H.) der *Rockefeller Foundation* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### 4. Anhang: MO-Berechnungen.

In diesem Anhang soll kurz skizziert werden, wie die Werte  $I_r$  und  $E_r$  der Tab. 2 berechnet wurden.

Als Ausgangspunkt für diese Berechnungen wählten wir die Resultate für das Ion I aus dem Teil II dieser Arbeit<sup>2)</sup>. Unter den dort gemachten Voraussetzungen<sup>3)</sup> ergaben sich, bei einer mittleren Elektronendichte von  $8/9 = 0,889$  Elektronen-Einheiten pro Kohlenstoffatom des  $\pi$ -Elektronensystems<sup>4)</sup> und einer mittleren totalen Bindungsordnung<sup>5)</sup> von 1,635<sup>6)</sup>, die in der Tab. 4 zusammengestellten Werte für eine Reihe von Grössen, die wir im folgenden benützen wollen.

Ausserdem sind in der Tab. 5 die  $\pi$ -Elektronendichten und die Ladungsüberschüsse für die am  $\pi$ -Elektronensystem beteiligten Kohlenstoffatome zusammengestellt.

Aus der Tab. 5 kann man entnehmen, dass analog anderen nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen eine erhebliche Elektronendrift nach dem kleineren Ring hin stattgefunden hat<sup>7)</sup>. Es schien deshalb ratsam, wenigstens eine erste Annäherung an MOs, die einem SCF entsprechen, zu versuchen. Dazu sind wir analog existierenden Beispielen<sup>8)</sup> so vorgegangen, dass wir die Korrekturen  $\delta_i\beta^9)$  der *Coulomb*-Integrale direkt proportional den Ladungsüberschüssen  $Q_i$  am Atom  $i$  und die Resonanz-Integrale zwischen den Atomen  $i$  und  $k$  proportional dem Überlapp-Integral, wie sie sich entsprechend der Tab. 4 aus dem Modell nullter Näherung ergeben, angesetzt haben. Die Hyperkonjugation über die Methylen-Gruppe haben wir vorläufig immer noch vernachlässigt und auch  $S_{ik}$  für  $i \neq k$  gleich Null gesetzt<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> Eine analoge Diskussion der Absorptionsmaxima B und C ist wegen der schlechten Näherung der höher gelegenen MOs in der hier zur Anwendung gelangenden Näherung des LCAO-Verfahrens leider nicht möglich.

<sup>2)</sup> E. Heilbronner & M. Simonetta, *Helv.* **35**, 1049 (1952). Wir möchten nicht verfehlen, hier darauf hinzuweisen, dass in der in Fussnote 1, Seite 1051 (Teil II), zitierten Arbeit von R. D. Brown (*Trans. Faraday Soc.* **44**, 984 (1948)) bereits das gleiche *Wheland*'sche Verfahren für die Berechnung der Polarisationsenergien des Azulens verwendet wurde, wobei ebenfalls die für die Ionen I bis V analogen Berechnungen ausgeführt wurden.

<sup>3)</sup> Diese waren: 1. Alle *Coulomb*-Integrale der am Resonanzsystem beteiligten Kohlenstoffatome wurden identisch gleich  $\alpha$  gesetzt; 2. alle Resonanz-Integrale zwischen benachbarten, gebundenen Kohlenstoffatomen wurden identisch gleich  $\beta$  gesetzt; 3. die Überlapp-Integrale  $S_{ik}$  wurden für  $i \neq k$  gleich null und für  $i = k$  gleich 1,00 gesetzt; 4. wurde die Hyperkonjugation über die Methylen-Gruppe in Stellung 1 vernachlässigt.

<sup>4)</sup> Hierunter soll nur die  $\pi$ -Elektronendichte  $q_1$  verstanden werden.

<sup>5)</sup> Definiert als  $1 + p_{1k}$  ( $p_{1k}$  = mobile Elektronen-Bindungsordnung).

<sup>6)</sup> Diese Grösse beträgt im Benzol 1,666. Das heisst, dass die Bindungen im Azulenium-Ion ein wenig länger sind als in gewöhnlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

<sup>7)</sup> C. A. Coulson & G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **36**, 193 (1940); B. Pullman, M. Mayot & G. Berthier, *J. Chem. Phys.* **18**, 257 (1950).

<sup>8)</sup> Zum Beispiel: G. W. Wheland & D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **17**, 264 (1949). Y. Kurita & M. Kubo, *Bull. Soc. Chim. Japan* **24**, 13 (1951).

<sup>9)</sup> Definition der Symbole weiter unten im Text.

<sup>10)</sup> Diese letzte Vereinfachung ist ohne Tragweite auf die Berechnung der Koeffizienten der LCAO.

**Tabelle 4.**  
Charakteristische Bindungsgrößen für das Ion I.

Bindung i–k	1 + p <sub>ik</sub> <sup>1)</sup>	Doppel- bindungs- charakter <sup>2)</sup>	Bindungs- länge in Å <sup>3)</sup> R <sub>ik</sub>	a <sub>ik</sub> <sup>4)</sup>	S <sub>ik</sub> <sup>5)</sup>	β <sub>ik</sub> /β <sup>6)</sup>
2–3	1,894	1,875	1,35	4,15	0,266	1,06
3–10	1,430	1,125	1,43 <sub>5</sub>	4,41	0,231	0,92
4–10, 9–10	1,578	1,375	1,41	4,34	0,240	0,96
4–5, 8–9	1,666	1,500	1,39	4,27	0,250	1,00
5–6, 7–8	1,626	1,375	1,40	4,31	0,245	0,98
6–7	1,654	1,500	1,39	4,27	0,250	1,00

**Tabelle 5.**  
Mobile Elektronendichte q<sub>1</sub> und Ladungsüberschuss Q<sub>1</sub> für das Ion I.

Kohlenstoffatom i	q <sub>1</sub>	Q <sub>1</sub> <sup>7)</sup>
2	0,902	– 0,013
3	1,009	– 0,120
4 und 9	0,864	+ 0,025
5 und 8	0,872	+ 0,017
6 und 7	0,868	+ 0,021
10	0,880	+ 0,009

Aus den AO  $\chi_2, \chi_3, \dots, \chi_{10}$  haben wir die richtigen Linearkombinationen gebildet ( $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_9$ ), von denen die ersten sechs zur identischen Darstellung der Zweiergruppe, die letzten drei zur antisymmetrischen Darstellung dieser Gruppe gehören. Diese Symmetrie in den Funktionen  $\varphi_i$  ist nur eine Folge der vorgenommenen Vereinfachungen, und es dürfen aus der Zugehörigkeit einer MO zur einen oder anderen Darstellung keine Rückschlüsse auf Auswahlregeln spektraler Übergänge gezogen werden<sup>8)</sup>.

1) Totale Bindungsordnung. Die Größen p<sub>ik</sub> können der Fig. 2, Teil II dieser Arbeit, entnommen werden.

2) Doppelbindungscharakter nach *L. Pauling*. Zu diesem gelangt man, wenn man die zu Beginn dieser Arbeit angegebenen acht unangeregten Grenzstrukturen mit dem gleichen Gewicht belegt.

3) Diese Werte wurden für die in der zweiten Kolonne angegebenen Werte der totalen Bindungsordnung der *Coulson'schen* Kurve entnommen: *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc. London **A 169**, 423 (1939).

4)  $a_{ik} = (Z/2 a_0)R_{ik}$ . In diesem Ausdruck ist Z die scheinbare Kernladungszahl (in unserem Fall 3,25),  $a_0$  der *Bohr'sche* Radius des Wasserstoffatoms in Å und R<sub>ik</sub> der interatomare Abstand zwischen den Atomen i und k.

5) S<sub>ik</sub> = Überlapp-Integral. Die Definition ist weiter unten im Text angegeben. Die hier verwendeten Werte wurden für die Größen a<sub>ik</sub> der fünften Kolonne den folgenden Tab. entnommen: *H. J. Kopineck*, Z. Naturforschung **5a**, 420 (1950).

6) β<sub>ik</sub> = Resonanzintegral zwischen den Atomen i und k. Definition weiter unten im Text. β ohne Index soll die entsprechende Grösse für zwei Kohlenstoff-2p<sub>z</sub>-Eigenfunktionen im Abstand von 1,39 Å und bei einer scheinbaren Kernladungszahl von 3,25 sein.

7) Die Grösse Q<sub>1</sub> stellt den Ladungsüberschuss am Kohlenstoffatom i in Elektroneneinheiten dar.

8) Das Ion I weist ausser einer Spiegelebene, die die Kohlenstoffatome enthält, keine weiteren Symmetrieelemente auf.

Tatsächlich gehören die beiden MO, zwischen denen im vorliegenden Fall der  $N \rightarrow V_1$ -Übergang stattfindet, zur gleichen Darstellung.

Die Säkulargleichung, die uns beide für den  $N \rightarrow V_1$ -Übergang notwendigen Eigenwerte liefert, kann unter Verwendung der folgenden Symbole aufgeschrieben werden. Es soll gelten:

$$\text{Überlapp-Integral: } S_{1k} = \int \chi_1 \chi_k d\tau;$$

$$\text{Coulomb-Integral: } \alpha_1 = \int \chi_1 H_{op} \chi_1 d\tau = \alpha + \delta_1 \beta;$$

$$\text{Resonanz-Integral: } \beta_{1k} = \int \chi_1 H_{op} \chi_k d\tau = \varrho_{1k} \beta = (S_{1k}/0,250) \beta.$$

Ausserdem wollen wir die folgende Abkürzung verwenden:

$$w_1 = (\alpha_1 - E)/\beta = (\alpha - E)/\beta + \delta_1 = w + \delta_1.$$

Die zur identischen Darstellung gehörige Säkulargleichung lautet dann:

$$\begin{aligned} & w^6 + w^5 [\delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6 + \delta_{10} + \varrho_{67}] + w^4 [\varrho_{67} (\delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_{10}) \\ & - (\varrho_{23}^2 + \varrho_{310}^2 + \varrho_{45}^2 + 2 \varrho_{410}^2 + \varrho_{56}^2)] - w^3 [\varrho_{23}^2 (\delta_4 + \delta_5 + \delta_6 + \delta_{10}) + \varrho_{310}^2 (\delta_2 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6) \\ & + \varrho_{45}^2 (\delta_2 + \delta_3 + \delta_6 + \delta_{10}) + \varrho_{410}^2 2 (\delta_2 + \delta_3 + \delta_5 + \delta_6) + \varrho_{56}^2 (\delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_{10}) \\ & + \varrho_{67} (\varrho_{23}^2 + \varrho_{310}^2 + \varrho_{45}^2 + 2 \varrho_{410}^2)] + w^2 [-\varrho_{67} \{ \varrho_{23}^2 (\delta_4 + \delta_5 + \delta_{10}) + \varrho_{310}^2 (\delta_2 + \delta_4 + \delta_5) \\ & + \varrho_{45}^2 (\delta_2 + \delta_3 + \delta_{10}) + 2 \varrho_{410}^2 (\delta_2 + \delta_3 + \delta_5) \} + \varrho_{23}^2 \varrho_{45}^2 + \varrho_{310}^2 \varrho_{45}^2 + 2 \varrho_{23}^2 \varrho_{410}^2 + \varrho_{23}^2 \varrho_{56}^2 \\ & + \varrho_{310}^2 \varrho_{56}^2 + 2 \varrho_{410}^2 \varrho_{56}^2)] + w [\varrho_{23}^2 \varrho_{45}^2 (\delta_6 + \delta_{10}) + \varrho_{310}^2 \varrho_{45}^2 (\delta_2 + \delta_6) + 2 \varrho_{23}^2 \varrho_{410}^2 (\delta_5 + \delta_6) \\ & + \varrho_{23}^2 \varrho_{56}^2 (\delta_4 + \delta_{10}) + \varrho_{310}^2 \varrho_{56}^2 (\delta_2 + \delta_4) + 2 \varrho_{410}^2 \varrho_{56}^2 (\delta_2 + \delta_3) + \varrho_{67} (\varrho_{23}^2 \varrho_{45}^2 + \varrho_{310}^2 \varrho_{45}^2 + 2 \varrho_{23}^2 \varrho_{410}^2)] \\ & + [\varrho_{67} (\varrho_{23}^2 \varrho_{45}^2 \delta_{10} + \varrho_{310}^2 \varrho_{45}^2 \delta_2 + 2 \varrho_{23}^2 \varrho_{410}^2 \delta_5) - 2 \varrho_{23}^2 \varrho_{56}^2 \varrho_{410}^2] \\ & + \text{Glieder in höheren Potenzen von } \delta_1 = 0. \end{aligned}$$

Beim  $N \rightarrow V_1$ -Übergang wird ein Elektron vom obersten besetzten MO ( $\Phi_{ob}$ ) zum untersten unbesetzten MO ( $\Phi_{uu}$ ) promoviert. Die Eigenwerte  $w_{ob}$  und  $w_{uu}$  dieser beiden MO erhält man durch Auflösen der obenstehenden Säkulargleichung. Diese Eigenwerte lauten:

$$w_{ob} = -0,8244; \quad w_{uu} = +0,3302.$$

Die Koeffizienten  $c_{ob,i}$  und  $c_{uu,i}$  der Linearkombinationen

$$\Phi_{ob} = \sum_{i=2}^{10} c_{ob,i} \chi_i \quad \text{und} \quad \Phi_{uu} = \sum_{i=2}^{10} c_{uu,i} \chi_i$$

sind in der folgenden kleinen Tab. 6 zusammengestellt. Die Koeffizienten sind normiert, das heisst, dass

$$\sum_{i=2}^{10} c_{ob,i}^2 = \sum_{i=2}^{10} c_{uu,i}^2 = 1,000 \text{ ist.}$$

**Tabelle 6.**

i	$c_{ob,i}$	$c_{uu,i}$	i	$c_{ob,i}$	$c_{uu,i}$
2	+0,6056	+0,4437	7	+0,2782	-0,2964
3	+0,4784	-0,1328	8	-0,0550	+0,4084
4	-0,3170	+0,1486	9	-0,3170	+0,1486
5	-0,0550	+0,4089	10	-0,2066	-0,4809
6	+0,2782	-0,2964			

Aus diesen Koeffizienten lassen sich dann die uns interessierenden Grössen  $I_{A,r}$  und  $E_{A,r}$  nach folgenden Formeln<sup>1)</sup> direkt berechnen:

$$I_{A,r} = (c_{uu,r}^2 - c_{ob,r}^2) \Delta \alpha_r,$$

<sup>1)</sup> H. C. Longuet-Higgins & R. G. Souden, Soc. 1952, 1404.

$$E_{A,r} = \left\{ c_{uu,r}^2 \left[ \left( \frac{c_{ob,M}^2}{w_{ob,M} - w_{uu}} \right) + \left( \frac{c_{uu,M}^2}{w_{uu,M} - w_{uu}} \right) \right] - c_{ob,r}^2 \left[ \left( \frac{c_{ob,M}^2}{w_{ob,M} - w_{ob}} \right) + \left( \frac{c_{uu,M}^2}{w_{uu,M} - w_{ob}} \right) \right] \right\} \beta_{rM}.$$

In diesen Formeln bedeutet  $\Delta\alpha_r$  die Störung des *Coulomb*-Integrals  $\alpha_r$ ,  $\beta_{rM}$  das Resonanz-Integral der Bindung zwischen der Methyl-Gruppe und dem Kohlenstoffatom  $r$ ,  $w_{ob,M}$  und  $w_{uu,M}$  die Eigenwerte der MO  $\Phi_{ob,M}$  und  $\Phi_{uu,M}$  der isolierten Methyl-Gruppe und  $c_{ob,M}$  und  $c_{uu,M}$  die Koeffizienten des AO des Kohlenstoffatoms der Methyl-Gruppe in den beiden MO  $\Phi_{ob,M}$  und  $\Phi_{uu,M}$ .

Um die numerischen Werte der Tab. 2 zu erhalten, haben wir für die noch freistehenden Grössen die folgenden Werte angenommen:  $\beta = -19400 \text{ cm}^{-1}$  (entsprechend einer Energie von  $-2.4 \text{ eV}$ ),  $\Delta\alpha_r = 0,1\beta$ ,  $\beta_{rM} = 0,7\beta$ ,  $w_{ob,M} = -1,9025$  und  $w_{uu,M} = +2,1025$ ,  $c_{ob,M}^2 = 0,525$  und  $c_{uu,M}^2 = 0,475^2$ .

### Experimenteller Teil.

Messmethode und Fehlerbreite. Zur Messung der Absorptionskurven diente ein *Beckman*-Spektrophotometer DU mit einer Wasserstofflampe als Lichtquelle. Als Lösungsmittel wurde wässrige Schwefelsäure von 48,6% Gehalt verwendet. Reinste Schwefelsäure wurde auf ungefähr 50% verdünnt und unter Stickstoff eine Std. lang ausgekocht. Dann wurde der Gehalt titrimetrisch bestimmt und die Schwefelsäure unter Stickstoff aufbewahrt. Ausserdem wurde die Säure vor jeder Messung eine halbe Stunde mit Stickstoff ausgeblasen, um letzte Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Diese Massnahmen sind notwendig, da die Azulenium-Ionen gegen Oxydation äusserst empfindlich sind.

Die Lösungen wurden folgendermassen hergestellt: Ungefähr 200  $\gamma$  Azulen wurden genau eingewogen ( $\pm 3 \gamma$ ) und in einem 10  $\text{cm}^3$ -Masskölbchen zuerst in 0,25  $\text{cm}^3$  Äthanol gelöst. Dann wurde das Kölbchen bis zur Marke mit Schwefelsäure aufgefüllt. Diese Vorgehensweise ist deshalb angebracht, da der Übergang Azulen  $\rightarrow$  Azulenium-Ion stark exotherm ist und beim direkten Auflösen der Azulenkristalle in Säure lokale Erhitzung und eine damit verbundene teilweise Zerstörung (hier vor allem Sulfurierung) nicht vermieden werden kann. Die Spektren, die wir in Teil I dieser Arbeit veröffentlicht haben, sind ohne diese Vorsichtsmassregel aufgenommen worden. Sie konnten im Gegensatz zu den hier beschriebenen Spektren in der Folge nicht mehr genau reproduziert werden.

Die Spektren der Azulenium-Ionen sind in geringem Masse konzentrationsabhängig. Um den gewünschten Bereich in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  zu bestreichen, haben wir in dieser Arbeit aus diesem Grund die Schichtdicke und nicht wie üblich die Konzentration als variable Grösse gewählt. Die Variation der Schichtdicke geschah durch Einführen genau dimensionierter Quarzprismen in die normale 1  $\text{cm}$ -Standardküvette<sup>2)</sup>.

Die Zahl der einzelnen Messungen, aus denen sich die Bestimmung eines Absorptionsspektrums zusammensetzt, ergibt sich aus den Figuren 1 bis 4, wo jeder Kreis eine Messung (oder genauer: den Mittelwert aus zwei bis vier Messungen) darstellt.

Der Fehler beträgt 0,05 Einheiten in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  und etwa  $\frac{1}{4} \mu\mu$  in den Wellenlängen<sup>3)</sup>. Die Werte für die Wellenlängen haben wir in den Tab. jeweils zum nächsten halben  $\mu\mu$  auf- oder abgerundet. Das Auflösungsvermögen betrug, je nach Wellenlänge, 2 bis 3  $\mu\mu$ .

<sup>1)</sup> R. S. Mulliken, C. A. Rieke & R. D. Brown, Am. Soc. **63**, 41 (1941); B. Pullman, M. Mayot & G. Berthier, J. Chem. Phys. **18**, 257 (1950); H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden, Soc. **1952**, 1404. Ausserdem finden sich die Parameter für die Methyl-Gruppe, die zu den obenstehenden Werten führen, im Teil II, Seite 1052, zusammengestellt.

<sup>2)</sup> „Silica precision inserts“ der Firma Pyrocell Co., New York. Durch diese Prismen konnte die Schichtdicke der Standardküvette auf 0,1 und 0,05  $\text{cm}$  verkürzt werden.

<sup>3)</sup> Vgl. E. Heilbronner, H. U. Däniker & Pl. A. Plattner, Helv. **32**, 1723 (1949). Dort betrug der Fehler in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  0,02 Einheiten, vor allem wegen der rund zehnmal grösseren Einwaage.

Der Hauptfehler dürfte in der Unreinheit der verwendeten Präparate liegen. Dieser Fehler, der äusserst schwer abzuschätzen ist, muss bei der Beurteilung der experimentellen Resultate stets im Auge behalten werden.

Schmelzpunkte. Alle Smp. sind korrigiert. Sie wurden nach *Kofler*<sup>1)</sup> bestimmt (Smp.-Block, Mikroskop). Nach einem Vorschlag von *Kofler* wurden die so bestimmten Smp. als Mikro-F. (*K*) bezeichnet. Es sei hier bemerkt, dass die so bestimmten Smp. der Azulene meist etwas höher liegen, als in der Literatur angegeben, was auf der Selektion einzelner, besonders reiner Kristalle beruhen mag.

#### Verwendete Präparate<sup>2)</sup>.

1. Azulen<sup>3)</sup>. Ungefähr 100 mg eines sehr reinen Präparates wurden dreimal im Hochvakuum bei 70° C sublimiert, wobei jeweils die ersten anfallenden Milligramme und ein kleiner Rückstand verworfen wurden. Mikro-F. (*K*) 100,5—101,5°.

2. 1-Methyl-azulen<sup>4)</sup>. 100 mg Trinitrobenzolat (Smp. = 156—159°, nicht korrigiert) wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt und das freie Azulen viermal im Kugelrohr und im Hochvakuum bei 100° destilliert, wobei jeweils ein kleiner Vorlauf und ein kleiner Rückstand verworfen wurden.

3. 2-Methyl-azulen<sup>5)</sup>. 50 mg eines Präparates von 2-Methyl-azulen (Smp. = 45—48°, korrigiert) wurden im Hochvakuum bei 55° sublimiert. Die besten Kristalle wurden ausgelesen und nochmals im Hochvakuum bei 60—70° sublimiert. Mikro-F. (*K*) 51,0—51,5° (scharf).

4. 4-Methyl-azulen<sup>6)</sup>. 15 mg 4-Methyl-azulen wurden in einem Kugelrohr im Hochvakuum viermal bei 100° destilliert.

5. 5-Methyl-azulen<sup>7)</sup>. 50 mg 5-Methyl-azulen (Smp. ca. 29°) wurden im Hochvakuum viermal bei 100° destilliert. Mikro-F. (*K*) 29,0—29,5°.

6. 6-Methyl-azulen<sup>8)</sup>. 30 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum viermal bei 100° destilliert. Mikro-F. (*K*) 81,5—82,5°.

7. 1, 2-Dimethyl-azulen<sup>9)</sup>. 190 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum dreimal bei 110° im Kugelrohr destilliert. (Dieses Präparat erwies sich bei der chromatographischen Zerlegung mit Zersetzungsprodukten stark verunreinigt, so dass aus den 190 mg Trinitrobenzolat nur 26 mg freies Azulen erhalten werden konnten.) Mikro-F. (*K*) 53,5—55,0°.

8. 1, 3-Dimethyl-azulen<sup>10)</sup>. 40 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum viermal bei 110° im Kugelrohr destilliert. Mikro-F. (*K*) 50,0—51,0°.

9. 1, 4-Dimethyl-azulen<sup>11)</sup>. 45 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum viermal im Kugelrohr bei 110° destilliert.

<sup>1)</sup> *L. Kofler & A. Kofler*, Mikromethoden, S. 78, Innsbruck 1948.

<sup>2)</sup> Eine gute Zusammenstellung der Eigenschaften und Synthesen der hier verwendeten Azulene findet sich bei *M. Gordon*, Chem. Rev. **50**, 127 (1952).

<sup>3)</sup> Die Synthese dieses Präparates wurde am hiesigen Institut von Herrn *K. Zimmermann* nach der Diazo-essigester-Methode ausgeführt.

<sup>4)</sup> Die Synthese dieses Präparates wurde am hiesigen Institut von Herrn *K. Zimmermann* ausgeführt.

<sup>5)</sup> *Pl. A. Plattner & J. Wyss*, Helv. **24**, 1432 (1946).

<sup>6)</sup> *A. St. Pfau & Pl. A. Plattner*, Helv. **19**, 858 (1938).

<sup>7)</sup> *H. Pommer*, Naturwiss. **39**, 44 (1952).

<sup>8)</sup> *Pl. A. Plattner & A. Studer*, Helv. **29**, 1432 (1946).

<sup>9)</sup> *Pl. A. Plattner & J. Wyss*, Helv. **24**, 483 (1941).

<sup>10)</sup> *Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Jirasek*, Helv. **30**, 1320 (1947).

<sup>11)</sup> *Pl. A. Plattner & J. Wyss*, Helv. **23**, 907 (1940).

10. 1, 8-Dimethyl-azulen<sup>1)</sup>. 21 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum viermal im Kugelrohr bei 110° destilliert.

11. 4, 7-Dimethyl-azulen<sup>2)</sup>. 30 mg Azulen wurden in einem Kugelrohr im Hochvakuum bei 110° viermal destilliert, wobei jeweils ein kleiner Vorlauf und der Rückstand verworfen wurden.

12. 4, 8-Dimethyl-azulen<sup>3)</sup>. 4 mg freies Azulen (Smp. = 71,5–73,0°, korrigiert) wurden zweimal im Hochvakuum bei 110° im Kugelrohr destilliert. Mikro-F. (*K*) 73,0–74,5°.

13. Guaj-azulen<sup>4)</sup>. 1 g Guaj-azulen wurde in einem Kragenkölbchen im Vakuum bei 150° destilliert. Mikro-F. (*K*) 29,0–29,5°.

14. Vetiv-azulen<sup>5)</sup>. 40 mg Trotylat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum bei 130° viermal im Kugelrohr destilliert. Mikro-F. (*K*) = 33,0–34,0°.

15. 4, 8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen<sup>6)</sup>. 15 mg Azulen (Smp. 41,5–42,5°, korrigiert) wurden im Hochvakuum bei 130° fünfmal im Kugelrohr destilliert. Mikro-F. (*K*) 43,0–43,5°.

16. Cham-azulen<sup>7)</sup>. 200 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum viermal bei 120° im Kugelrohr destilliert.

17. 2-Äthyl-azulen<sup>8)</sup>. 40 mg Trinitrobenzolat wurden an einer Säule Aluminiumoxyd zerlegt. Das freie Azulen wurde im Hochvakuum bei 110° viermal im Kugelrohr destilliert. Mikro-F. (*K*) 40,5–42,0°.

18. 2-Isopropyl-azulen<sup>9)</sup>. 8 mg 2-Isopropyl-azulen wurden im Hochvakuum bei 110° viermal destilliert. Mikro-F. (*K*) 32,0–33,0°.

### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die UV.-Absorptionsspektren einer Reihe alkyl-substituierter Azulenium-Ionen in 50-proz. Schwefelsäure aufgenommen (Bereich: 220 m $\mu$  bis 400 m $\mu$ ). Die Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums des Azulenium-Ions als eine Folge der Alkyl-Substitution wurde untersucht und dabei ein weiteres Beispiel einer natürlichen hypsochromen Verschiebung durch Alkyl-Substitution entdeckt. Die beobachteten Daten konnten mit Hilfe des im Teil II vorgeschlagenen Modells für das Azulenium-Ion semi-quantitativ befriedigend erklärt werden.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

<sup>1)</sup> *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*, noch nicht publiziert. Vgl. *W. Keller*, Diss. ETH., Zürich 1952.

<sup>2)</sup> *H. Pommer*, *Naturwiss.* **39**, 44 (1952).

<sup>3)</sup> *Pl. A. Plattner & H. Roniger*, *Helv.* **25**, 1077 (1942).

<sup>4)</sup> Aus Guajol. Von Herrn *K. Zimmermann* hergestellt.

<sup>5)</sup> Aus Vetivon. *A. St. Pfau & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **22**, 640 (1939).

<sup>6)</sup> *Pl. A. Plattner & H. Roniger*, *Helv.* **26**, 905 (1943).

<sup>7)</sup> Aus Kamillenöl isoliert.

<sup>8)</sup> *Pl. A. Plattner & A. Fürst*, *Helv.* **28**, 1636 (1945).

<sup>9)</sup> *Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Wyss & R. Sandrin*, *Helv.* **30**, 689 (1947).