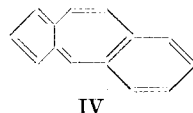
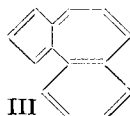
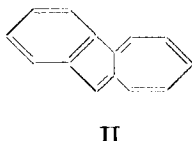
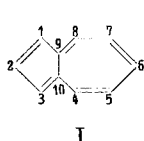


132. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.118. Mitteilung¹⁾.**Über die drei isomeren Benz-azulene:****II. Die basischen Eigenschaften der Benz-azulene**von **W. Simon, G. Naville, H. Sulser und E. Heilbronner.**

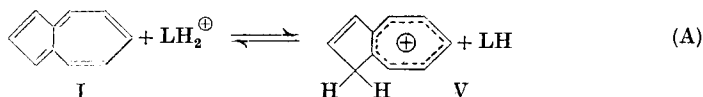
(27. IV. 56.)

1. Einleitung.

Im Rahmen der Problemstellung, wie sie im Teil I dieser Arbeit¹⁾ umrissen wurde, soll im vorliegenden Teil II über experimentelle Untersuchungen zur Erfassung der basischen Eigenschaften der drei isomeren Verbindungen 1,2-Benz-azulen (II), 4,5-Benz-azulen (III), 5,6-Benz-azulen (IV) und des Azulens (I) berichtet werden. Experimentelle und theoretische Beiträge zur Frage der relativen Basizität von I, II und IV wurden bereits von *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*²⁾ sowie von *G. Berthier, B. Pullman & Mme. J. Baudet*⁴⁾⁵⁾ geliefert. Auf diese Arbeiten soll in der Diskussion (Abschnitt 5) näher eingegangen werden.



Frühere Untersuchungen⁶⁾⁷⁾⁸⁾ hatten ergeben, dass in den (bi-cyclischen) Azulenen aromatische Kohlenwasserstoffe ausgeprägter Basizität vorliegen, die bereits in relativ schwach sauren Medien ($H_0 < \text{ca. } 1$), entsprechend der folgenden, am Beispiel von I dargestellten Formulierung $I + LH_2^{\oplus} \rightleftharpoons V + LH$, in ihre konjugaten Säuren übergehen, die man allgemein als Azulenium-Kationen be-



¹⁾ 117. Mitt., *Else Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser & E. Heilbronner*, *Helv.* **39**, 1051 (1956).

²⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*, *Helv.* **32**, 2464 (1949).

³⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*, unveröffentlichte Arbeiten, vgl. Dissertation *W. Keller*, ETH. Zürich, 1952.

⁴⁾ *G. Berthier, B. Pullman & Mme. J. Baudet*, *J. Chim. phys.* **50**, 209 (1953).

⁵⁾ Vgl. auch *J. Weinmann*, Diplomarbeit, ETH. Zürich, 1952.

⁶⁾ *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber*, *Helv.* **35**, 1036 (1952).

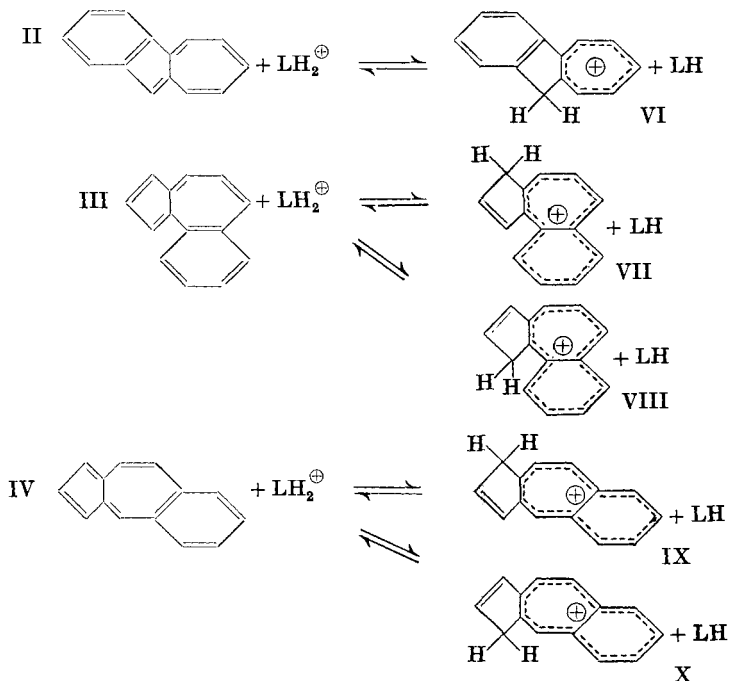
⁷⁾ *E. Heilbronner & M. Simonetta*, *Helv.* **35**, 1050 (1952).

⁸⁾ *A. Wassermann*, *J. chem. Soc.* **1955**, 585.

zeichnet⁶⁾. Der für die konjugate Säure eines aromatischen Kohlenwasserstoffes⁹⁾ extrem niedrige Wert der Dissoziationskonstanten K

$$K = \frac{[\text{Azulen}][\text{LH}_2^{\oplus}]}{[\text{Azulenium-Ion}]} \quad (1)$$

findet seine Erklärung vor allem in der hohen Stabilität der Azulenium-Kationen vom Typ V, die im wesentlichen als substituierte Tropylium-Kationen¹⁰⁾ zu betrachten sind¹¹⁾. Analog ist die ebenfalls recht hohe Basizität der drei isomeren (tricyclischen) Benz-azulene II, III und IV vor allem durch die hohe Stabilität der zu ihnen konjugaten Säuren VI bis X bedingt.



Dabei ist die zu II konjugate Säure VI ebenfalls als ein substituiertes Tropylium-Kation aufzufassen, während in den zu III und IV konjugaten Säuren VII bis X Derivate des Benz-tropylium-Kations¹²⁾ vorliegen¹¹⁾.

2. Spektroskopische Untersuchungen.

In den Fig. 1 und 2 sind die Absorptionsspektren, deren Aufnahme wir Frl. *Else Kloster-Jensen* verdanken, im sichtbaren und

⁹⁾ V. Gold & F. L. Tye, J. chem. Soc. **1952**, 2172, 2181, 2184.

¹⁰⁾ W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3203 (1954).

¹¹⁾ E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Helv. **36**, 1101 (1953).

¹²⁾ H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Chemistry & Industry, **1955**,

ultravioletten Spektralbereich der in Cyclohexan und in 60-proz. Schwefelsäure gelösten Verbindungen I, II, III und IV angegeben. Die charakteristischen Daten λ_{\max} und $\log E_{1\text{cm}}^{1m}$ der in saurem Medium aufgenommenen Spektren sind in Tab. 1 vereinigt. Die entsprechenden Daten der in Cyclohexan bestimmten Spektren wurden bereits im Teil I dieser Arbeit angegeben¹⁾. Alle in Tab. 1 enthaltenen Daten sind Mittelwerte aus zwei unabhängig voneinander ausgeführten Messungen. Die Bezifferung der einzelnen Maxima dient nur der Orientierung und erhebt keinerlei Anspruch im Sinne einer Zuordnung der einzelnen Maxima zueinander.

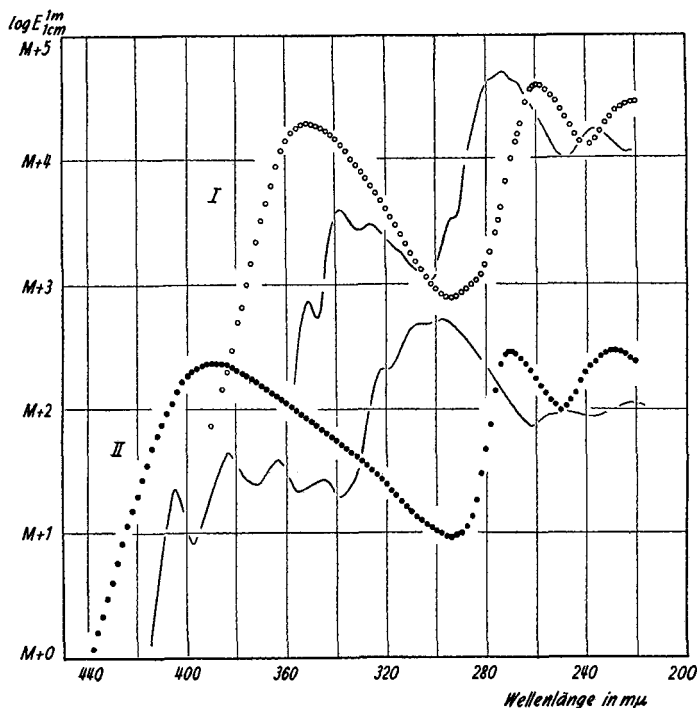


Fig. 1.

Absorptionsspektren des Azulens I (.....) und des 1,2-Benzazulens II (.....) in 60-proz. Schwefelsäure. Die ausgezogene Kurve stellt das in Cyclohexan aufgenommene Spektrum der jeweiligen Verbindung dar¹⁾. Werte des Parameters M: Azulene I, $M = 0$; 1,2-Benzazulene II, $M = 2$. Die langwelligste Bande A der freien Kohlenwasserstoffe wurde nicht eingezeichnet.

Die für I gefundenen Daten für λ_{\max} decken sich innerhalb der Fehlergrenzen mit bereits früher veröffentlichten Werten⁶⁾. Da in der zitierten Arbeit die Absorptionsspektren in 50-proz. Schwefelsäure aufgenommen worden waren, sind die dort angegebenen Werte für $\log E_{1\text{cm}}^{1m}$ nicht mit den hier angegebenen vergleichbar.

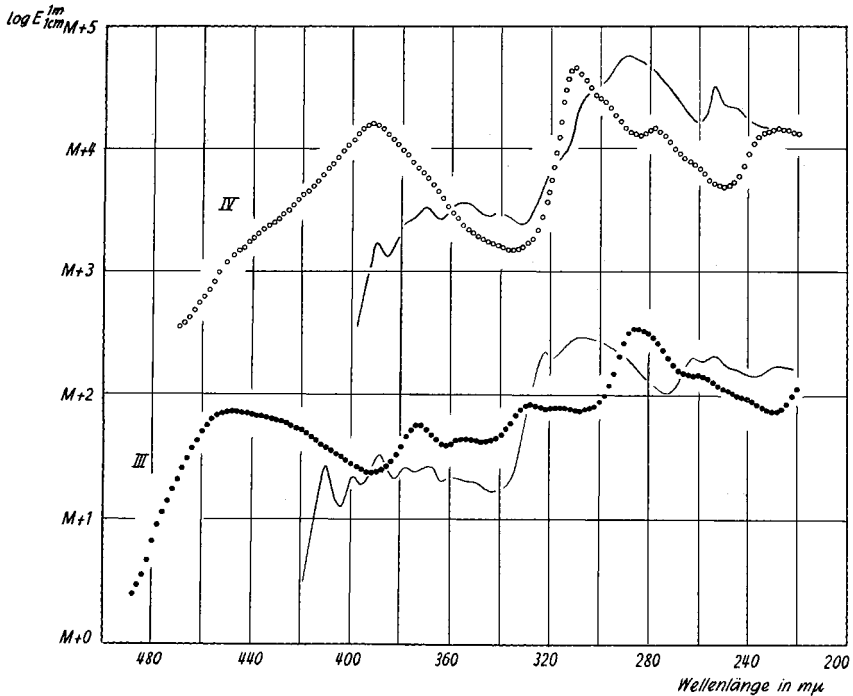


Fig. 2.

Absorptionsspektren des 4,5-Benz-azulens III (.....) und des 5,6-Benz-azulens IV (.....) in 60-proz. Schwefelsäure. Die ausgezogene Kurve stellt das in Cyclohexan aufgenommene Spektrum der jeweiligen Verbindung dar¹⁾. Werte des Parameters M: 4,5-Benz-azulen, M = 2; 5,6-Benz-azulen, M = 0. Die langwelligste Bande A der freien Kohlenwasserstoffe wurde nicht eingezeichnet.

Tabelle 1.

Absorptionsspektren in 60-proz. Schwefelsäure. Wellenlängen in $m\mu$. Fehler in λ_{\max} ca. $\pm \frac{1}{2} m\mu$, in $\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}}$ ca. $\pm 0,05$ Einheiten.

Verbindung		Maxima						
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
I	λ_{\max}	352	259					
	$\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}}$	4,29	4,59					
II	λ_{\max}	389	270 ₅	228 ₅				
	$\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}}$	4,36	4,43	4,43				
III	λ_{\max}	446	373	353 ₅	328 ₅	316	285 ₅	(260)
	$\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}}$	3,85	3,75	3,64	3,93	3,90	4,54	(4,14)
IV	λ_{\max}	391 ₅	310 ₅	278 ₅	227			
	$\log E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ m}}$	4,20	4,67	4,17	4,17			

3. Bestimmung der Basizität.

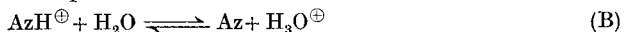
Zur Charakterisierung der Basizität von Azulenen wurden aus experimentellen Gründen bis jetzt vor allem Messungen der Verteilungsgleichgewichte dieser Kohlenwasserstoffe zwischen wässrigen Mineralsäuren variabler Azidität und organischen Lösungsmitteln herangezogen⁶⁾¹³⁾¹⁴⁾.

Das experimentelle Vorgehen ist dabei das folgende: Schüttelt man eine Lösung der Konzentration $[Az]_{Lsm.}^0$ eines Azulens Az in einem organischen Lösungsmittel (Lsm.) mit dem gleichen Volumen einer wässrigen Mineralsäure (Sre.), so stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht derart ein, dass eine Menge Azulen, entsprechend der Konzentration $[Az]_{Lsm.}$, in der organischen Phase zurückbleibt. Für dieses Verteilungsgleichgewicht lässt sich eine Verteilungskonstante K_v ¹⁵⁾ wie folgt definieren:

$$K_v = [Az]_{Lsm.} / ([Az]_{Lsm.}^0 - [Az]_{Lsm.}) \quad (2)$$

Diese Konstante K_v hängt für ein gegebenes Azulen und eine gegebene organische Phase vom Wert der *Hammett'schen* Aziditätsfunktion H_0 ¹⁶⁾ der wässrigen Phase ab. Damit kann jedem Azulen eine Grösse $H_0(K_v = 1)$ ¹⁷⁾ zugeordnet werden, die unter bestimmten Voraussetzungen (siehe unten) als ein relatives Mass der Basizität der entsprechenden Azulene dienen kann. Auf diese Art wurde z. B. versucht, die Abhängigkeit des Einflusses einer Methylgruppe auf die Basizität von I, in Funktion ihrer Stellung am Kern durch eine Bestimmung der Werte $H_0(K_v = 1)$ zu erfassen¹³⁾⁷⁾.

Bezüglich dieser Methode der Basizitätsbestimmung ist es wesentlich, sich klar zu machen, dass jene Menge Azulen, die der im Nenner der Gleichung (2) stehenden Konzentration $[Az]_{Lsm.}^0 - [Az]_{Lsm.}$ entspricht, vor allem in Form der zu Az konjugierten Säure AzH^{\oplus} , und zu geringerem Masse als freies Azulen Az in der wässrigen Phase vorliegt. Diese beiden Formen stehen entsprechend



miteinander in einem Gleichgewicht, für welches eine Dissoziationskonstante K entsprechend (1) formuliert werden kann. Die Konzentration des freien Azulens Az in der wässrigen Phase sei $[Az]_{Sre.}$, die des Azulenium-Ions AzH^{\oplus} entsprechend $[AzH^{\oplus}]_{Sre.}$.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass einzig das freie Azulen in der wässrigen Phase mit dem freien Azulen in der organischen Phase in einem echten Verteilungsgleichgewicht steht, entsprechend dem Verteilungskoeffizienten φ

$$\varphi = [Az]_{Lsm.} / [Az]_{Sre.} \quad (3)$$

¹³⁾ *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. 32, 574 (1949).*

¹⁴⁾ *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. 33, 1663 (1950).*

¹⁵⁾ Diese Konstante wurde in den Arbeiten ^{13) 14)} stets als K ohne unteren Index v bezeichnet.

¹⁶⁾ *L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York 1940. Vgl. Zusammenfassende Darstellung: M. A. Paul & F. A. Long²³⁾.*

¹⁷⁾ Die Grösse $H_0(K_v = 1)$ entspricht jenem Wert der *Hammett'schen* Säurefunktion H_0 der wässrigen Phase, für den die durch (2) definierte Verteilungskonstante K_v den Wert 1 annimmt.

und dass die Konzentration an Azulenium-Ion in der organischen Phase Null ist¹⁸⁾, erhält man für die Konstante K_v der Gleichung (2)

$$K_v = \varphi K / ([H_3O^{\oplus}] + K). \quad (4)$$

Wählt man $[H_3O^{\oplus}]$ so, dass $K_v = 1$ wird, so erhält man aus (4)

$$pK - \log(\varphi - 1) \approx H_0 (K_v = 1)^{19}). \quad (5)$$

Diese Formel besagt, dass die Werte $H_0(K_v = 1)$ nur dann ein Mass für die relative Basizität zweier Azulene sein können, wenn diesen der gleiche Wert für den Verteilungskoeffizienten φ zukommt.

Während diese Voraussetzung für die erwähnte Bestimmung der relativen Basizität der fünf isomeren Methyl-azulene weitgehend erfüllt sein dürfte, muss aber offensichtlich die Verschiedenheit in den Verteilungskoeffizienten $\varphi_I, \varphi_{II}, \varphi_{III}, \varphi_{IV}$ unbedingt berücksichtigt werden, wenn man aus den für I, II, III und IV gemessenen Werten $H_0(K_v = 1)$ Rückschlüsse auf die relative Grösse der entsprechenden Dissoziationskonstanten K ziehen wollte.

Neben diesen Messungen der Basizität von Azulenen in heterogenen Systemen wurden auch vereinzelt Messungen der Basizität von Azulenen in homogener Phase durchgeführt⁶⁾⁸⁾. Während nun bei letzteren die durch die Unkenntnis der Verteilungskoeffizienten φ hervorgerufenen Unsicherheiten wegfallen, ergeben sich hingegen beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten, die durch die Notwendigkeit, in organischen Lösungsmittelsystemen hoher Azidität arbeiten zu müssen, bedingt sind⁶⁾²⁰⁾.

Nach orientierenden Vorversuchen, über die in der Folge kurz berichtet werden soll, wurden die relativen Basizitäten von I, II, III und IV in homogener Phase nach einer im wesentlichen von A. Wassermann angegebenen Methode²¹⁾ bestimmt.

a) Kolorimetrische Basizitätsbestimmung in Eisessig. In Anlehnung an die Arbeiten von L. P. Hammett¹⁶⁾²²⁾ wurde zunächst versucht, die durch (1) definierte Dissoziationskonstante K für die interessierenden Verbindungen I bis IV durch kolorimetrische Messungen der Verhältnisse [Azulen]/[Azulenium-Kation] im System Eisessig/Wasser (Wassergehalte zwischen 5,0 und 1,7 Gew.-Proz.) bei verschiedenen H_0 -Werten zu bestimmen. Die notwendigen H_0 -Werte wurden durch Zugabe dosierter Mengen von Perchlorsäure bzw. Schwefelsäure (0 bis 0,5-m.) eingestellt. Das jeweilige Verhältnis [Azulen]/[Azulenium-Kation] wurde durch kolorimetrische Verfolgung der Abnahme der durch das freie Azulen bedingten Absorption in

¹⁸⁾ Berücksichtigt man die verschwindend kleine Konzentration an Azulenium-Kation in der organischen Phase und das dadurch in dieser homogenen Phase bedingte Gleichgewicht vom Typ (A), so ergibt sich einzig eine für die vorliegende Diskussion unwesentliche Erweiterung der Formel (4).

¹⁹⁾ In dieser Formel wurde das Verhältnis $\log(f_B/f_{BH^*})$ vernachlässigt, d. h. die Hammett'sche Säurefunktion H_0 dem pH gleichgesetzt. Diese grobe Vereinfachung ist für die vorliegende Diskussion genügend. Da im allgemeinen $\varphi \gg 1$ ist, stehen die drei interessierenden Grössen zueinander in folgendem Verhältnis: $\varphi \cdot K \approx H_0(K_v = 1)$.

²⁰⁾ Vgl. auch S. Weber, Dissertation, ETH. Zürich, 1953, Seite 44.

²¹⁾ A. Wassermann, J. chem. Soc. 1954, 4329.

²²⁾ L. P. Hammett & A. J. Deyrup, J. Amer. chem. Soc. 54, 2721 (1932).

der Gegend von 500 $m\mu$ bis 650 $m\mu$ bestimmt. In diesem Gebiet absorbieren die entsprechenden konjugaten Säuren nicht (vgl. experimenteller Teil).

Die nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode bestimmten pK' -Werte (d. h. bezogen auf eine H_0 -Skala, die in unserem Fall durch den von *M. A. Paul & F. A. Long* angegebenen $pK' = 0,99$ für p-Nitranilin²³⁾ festgelegt wurde) sind in der Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

Verbindung	pK' gemessen in	
	System (a): Eisessig 98,0 Gew.-Proz. Wasser 2,0 „ $HClO_4$	System (b): Eisessig 98,3 Gew.-Proz. Wasser 1,7 „ H_2SO_4
p-Nitranilin	(0,99)	(0,99)
o-Nitranilin	0,67	0,89
Azulen	ca. -1,7	ca. -2,1
Guaj-azulen ²⁴⁾	0,99	0,48
1,2-Benz-azulen		-0,11

Die in den Systemen (a) und (b) für den Indikator o-Nitranilin relativ zu p-Nitranilin gefundenen pK' -Werte von 0,67 bzw. 0,89 weichen sowohl untereinander, als auch insbesondere gegenüber dem in Medien hoher Dielektrizitätskonstante bestimmten Wert von -0,29, beträchtlich ab. Ähnliche Abweichungen weisen die für Azulen und Guaj-azulen in den Systemen (a) und (b) bestimmten pK' -Werte auf. All diesen Werten ist deshalb, bedingt durch die fehlenden Grundlagen zur quantitativen Erfassung der Einflüsse, denen sie unterworfen sind (Änderungen der Aktivitätskoeffizienten, Ionenpaar-Bildung, Solvations-Effekte usw.), nur für grosse Differenzen ($\Delta pK' \approx 1$ und grösser) eine einigermaßen gesicherte Bedeutung zuzuordnen.

Abgesehen davon erwiesen sich die Verbindungen III und IV, respektive die zu ihnen konjugaten Säuren, sowohl im System (a) als auch im System (b) als dermassen instabil, dass eine einigermaßen zuverlässige Messung der interessierenden Grössen verunmöglicht wurde. Infolgedessen wurden die Messungen in der Folge im System Cyclohexan/Trichloressigsäure durchgeführt.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, dass sich die Resultate der hier zitierten kolorimetrischen Messungen auf einfache Weise auch durch potentiometrische Titration der entsprechenden Azulene in ähnlichen Lösungsmittelsystemen bestätigen lassen. So ergibt z. B. die Titration von 0,7 mg Guaj-azulen im System Eisessig (95,0 Gew.-Proz.)/Wasser (5,0 Gew.-Proz.) mit 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig einen aus der Titrationskurve errechneten pK_{ES} von 0,99 und ein Äquivalentgewicht von 203 (Molgewicht = 198).

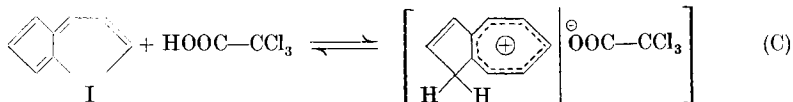
Der den Übergang des Guaj-azulens in seine konjugate Säure begleitende Farbumschlag lässt sich bei Erreichung des Äquivalenzpunktes deutlich beobachten. Aufnahme und Auswertung der Titrationskurven erfolgte nach einem früher beschriebenen Verfahren²⁵⁾, wobei in diesem Fall das Potential der Glaselektrode mittels der beiden Indikatoren p-Nitranilin und p-Aminoazobenzol geeicht worden war. Über methodische Einzelheiten der Mikrotitration in Eisessig soll an anderem Ort eingehend berichtet werden.

²³⁾ *M. A. Paul & F. A. Long*, The H_0 Acidity Function, Cornell University, 1955.

²⁴⁾ Guaj-azulen = 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen.

²⁵⁾ *W. Simon, L. H. Chopard-dit-Jean, E. Kováts & E. Heilbronner*, Helv. **37**, 1872 (1954).

b) Spektrophotometrische Basizitätsbestimmung in Cyclohexan-Trichloressigsäure. Im System Cyclohexan/Trichloressigsäure lässt sich die Basizität einer Verbindung nicht durch eine Dissoziationskonstante K , wie sie durch (1) definiert ist, charakterisieren, da in Anbetracht der niedrigen Dielektrizitätskonstante des Systems ($DK \approx 2$ bis 3) der Protonentransfer von einer neutralen Säure zu einer neutralen Base zu einer Ionenpaar-Bildung führt. Für den Fall des Azulens I formuliert:



Diesem Gleichgewicht C entspricht eine Gleichgewichtskonstante K_{Ad} der Adduktbildung:

$$K_{\text{Ad}} = [\text{Addukt}] / ([\text{Azulen}][\text{HOOC}-\text{CCl}_3]) \quad (6)$$

Dass im Addukt aus Trichloressigsäure und Azulen das letztere in Form des entsprechenden Azulenium-Kations V vorliegt, lässt sich aus den Absorptionsspektren des freien Azulenium-Kations und des Trichloressigsäure-Adduktes folgern⁶⁾⁸⁾. Daraus ergibt sich, dass auch K_{Ad} unter anderem durch die relative Stabilität des Azulens und seiner konjugaten Säure bestimmt wird, so dass K_{Ad} im grossen ganzen bis auf additive Grössen der nicht zugänglichen, durch (1) definierten Dissoziationskonstanten K parallel gehen dürfte.

Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode wurden die Grössen $\text{p}K_{\text{Ad}} = -\log K_{\text{Ad}}$ für die Verbindungen I, II, III und IV bestimmt. Sie finden sich in der Tab. 3 gemeinsam mit den Differenzen $\Delta \text{p}K_{\text{Ad}} = \text{p}K_{\text{Ad., Azulen}} - \text{p}K_{\text{Ad., Benz-azulen}}$ zusammengestellt.

Vergleicht man den für II so bestimmten $\Delta \text{p}K_{\text{Ad}}$ -Wert von $1,55 \pm 0,24$ mit der entsprechenden Differenz $\text{p}K'_{\text{II}} - \text{p}K'_{\text{I}} = \text{ca. } 2$ (vgl. Tab. 2), so ergibt sich eine grössenordnungsmässig befriedigende Übereinstimmung der gemessenen charakteristischen Grössen für die durch Anellierung in Stellung 1,2 erzielte Erhöhung der Basizität. Diese Übereinstimmung weist ausserdem darauf hin, dass die Grösse K_{Ad} als ein relatives Mass der Basizität der Azulene gelten darf.

Tabelle 3.

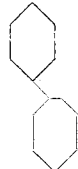


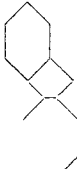
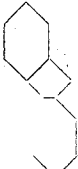
Nr.	Verbindung	$\text{p}K_{\text{Ad}}$	$\Delta \text{p}K_{\text{Ad}}$
I	Azulen	$+1,53 \pm 0,15$	-
II	1,2-Benz-azulen	$-0,02 \pm 0,19$	$1,55 \pm 0,24$
III	4,5-Benz-azulen	$+0,63 \pm 0,20$	$0,90 \pm 0,25$
IV	5,6-Benz-azulen	$+0,98 \pm 0,18$	$0,55 \pm 0,23$

4. MO-theoretische Berechnungen.

Für eine Reihe von 13 AO's enthaltenden Restsystemen der Verbindungen II, III und IV, die durch konjugative Abtrennung eines bestimmten AO's in Stellung r aus dem Verband der ursprünglich

14 AO's erhalten werden können, wurden mittels der MO-Theorie in ihrer üblichen *Hückel'schen* Näherung²⁶⁾ die Eigenwerte $E_j' = \alpha - w_j'\gamma$ wie folgt berechnet: Für jedes Restsystem wurde die Säkulargleichung mittels einer früher beschriebenen Methode²⁷⁾ aufgestellt und ihre Wurzeln nach einem von *H. J. Mähli* beschriebenen Verfahren²⁸⁾ auf der programmgesteuerten Rechenanlage des Institutes für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule berechnet. Herrn Prof. Dr. *E. Stiefel* danken wir für die Erlaubnis zur Benützung der Anlage und Herrn Prof. Dr. *H. Rutishauser* für seine Hilfe bei der Ausführung der Rechnungen. Die so erhaltenen Eigenwerte $E_j = \alpha - w_j\beta$ wurden für das ursprünglich vernachlässigte Overlap $S_{rs} = S$ zwischen gebundenen AO's *r* und *s* korrigiert, indem unter Verwendung des Wertes $S = 0,25$ die Koeffizienten w_j' nach der Formel $w_j' = w_j/(1 - w_jS)$ ²⁹⁾ berechnet wurden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den Tab. 4, 5 und 6 zusammengefasst.

Tabelle 4³⁰⁾.
1,2-Benz-azulen.

r =	3	4	6	7	8
					
Eigenwerte $w_j' = \frac{\alpha - E_j'}{\gamma}$	+ 0,3942	+ 0,7495	+ 0,7723	+ 0,5158	+ 0,6166
	- 0,6953	- 0,1704	- 0,2112	0,0000	- 0,2747
	- 0,8000	- 0,5617	- 0,4380	- 0,5662	- 0,3464
	- 0,9506	- 0,6983	- 0,8000	- 0,6998	- 0,8000
	- 1,0555	- 0,9452	- 0,9159	- 0,9579	- 0,9192
	- 1,2895	- 1,0925	- 1,0448	- 1,1282	- 1,0843
	- 1,4485	- 1,2308	- 1,2349	- 1,2433	- 1,2512
	-	- 1,4981	- 1,5175	- 1,5134	- 1,4920
A_r^\ominus	+ 1,1396	+ 1,5652	+ 1,7162	+ 1,4008	+ 1,8322
A_r°	+ 1,5338	+ 1,3948	+ 1,5050	+ 1,4008	+ 1,5575
A_r^\oplus	+ 1,9280	+ 1,2244	+ 1,2938	+ 1,4008	+ 1,2828
$N \rightarrow V_1$	1,0995	0,3913	0,2286	0,5662	0,0717

²⁶⁾ *E. Hückel*, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

²⁷⁾ *E. Heilbronner*, Helv. **36**, 170 (1953).

²⁸⁾ *H. J. Mähli*, Z. angew. Math. und Physik **5**, 260 (1954).

²⁹⁾ *G. W. Wheland*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2025 (1941).

³⁰⁾ Alle Grössen A_r^\ominus , A_r° , A_r^\oplus und $E_{N \rightarrow V_1}$ in $(-\gamma)$ -Einheiten. Vgl. Text, Abschnitt 4.

Tabelle 5³⁰). 4,5-Benz-azulen.

r =	1	3	6	7	8
Eigenwerte $w_j = \frac{\alpha - E_j'}{\gamma}$	+0,1912	+0,2387	+0,9439	+0,3169	+0,7895
	-0,5989	-0,5653	-0,3537	0,0000	-0,3683
	-0,8000	-0,8000	-0,4381	-0,4842	-0,5353
	-0,9092	-0,9354	-0,8000	-0,8000	-0,6281
	-1,1370	-1,0887	-0,9480	-0,9018	-0,9105
	-1,2279	-1,2758	-0,9811	-0,9662	-1,0448
	-1,4803	-1,4698	-1,3090	-1,3274	-1,3085
	-	-	-1,4834	-1,4910	-1,4799
$A_{r^{\ominus}}$	+1,3536	+1,3902	+1,7410	+1,7190	+1,7460
$A_{r^{\circ}}$	+1,5448	+1,6289	+1,3873	+1,7190	+1,3777
$A_{r^{\oplus}}$	+1,7360	+1,8676	+1,0336	+1,7190	+1,0094
$N \rightarrow V_1$	0,7901	0,8040	0,0844	0,4842	0,1670

Tabelle 6³⁰). 5,6-Benz-azulen.

r =	1	2	3	4	7	8
Eigenwerte $w_j = \frac{\alpha - E_j'}{\gamma}$	+0,2362	+0,6197	+0,1901	+0,7810	+0,4906	+0,3862
	-0,5653	0,0000	-0,6680	-0,3063	0,0000	-0,1423
	-0,8000	-0,3986	-0,6866	-0,5354	-0,6579	-0,5596
	-0,9354	-0,7511	-0,9925	-0,8000	-0,8000	-0,6798
	-1,0886	-0,9576	-1,0448	-0,8000	-0,8000	-0,9413
	-1,2759	-1,0811	-1,2902	-1,0647	-1,0066	-1,0036
	-1,4699	-1,2995	-1,4671	-1,3637	-1,3528	-1,3540
	-	-1,4773	-	-1,4276	-1,4600	-1,4563
$A_{r^{\ominus}}$	+1,3620	+1,7018	+1,3338	+1,6494	+1,4776	+1,6430
$A_{r^{\circ}}$	+1,5982	+1,7018	+1,5239	+1,3431	+1,4776	+1,5007
$A_{r^{\oplus}}$	+1,8334	+1,7018	+1,7140	+1,0368	+1,4776	+1,3584
$N \rightarrow V_1$	0,8015	0,3986	0,8581	0,2291	0,6579	0,4173

Die oberste Zeile der Tab. enthält jeweils die Nummer r desjenigen AO's, welches bei der Berechnung aus dem Verband der übrigen AO's entfernt wurde. Das Restsystem, das man auf diese Art erhält, ist in der zweiten Zeile angegeben. Unter w'_j sind die Koeffizienten der korrigierten Eigenwerte $E'_j = \alpha - w'_j \gamma$ angegeben und unter A_r^\ominus , A_r° und A_r^\oplus die Atomlokalisierungs-Energien, d. h. jene Energien [in $(-\gamma)$ -Einheiten], die notwendig sind, um in den Verbindungen II, III und IV respektive eine negative Ladung (zwei Elektronen), ein Elektron oder eine positive Ladung (Elektronenlücke) am betreffenden AO in Stellung r zu lokalisieren. Schliesslich ist in der letzten Zeile jeder Tab. unter der Bezeichnung $N \rightarrow V_1$ die Differenz der korrigierten Eigenwerte $E_{N \rightarrow V_1} = E'_{u.u.} - E'_{o.b.}$, d. h. die Differenz zwischen dem untersten unbesetzten und dem obersten besetzten Niveau des mit 12 Elektronen besetzten Restsystems, in $(-\gamma)$ -Einheiten angegeben.

5. Diskussion.

Als Basis für die vorliegende Diskussion sollen für die verschiedenen Azulenium- und Benz-azulenium-Kationen, die sich im Prinzip aus den freien Kohlenwasserstoffen I, II, III und IV entsprechend Reaktionsgleichungen vom Typ A und B bilden könnten, in Anlehnung an frühere Arbeiten⁶⁾⁹⁾, Strukturen vom Typus eines σ -Komplexes in Betracht gezogen werden. Die relative Stabilität all jener Kationen, die sich durch Anlagerung eines Protons an den verschiedenen Stellen r eines bestimmten Kohlenwasserstoffes erhalten lassen, wird dann vor allem durch die Unterschiede in den Atomlokalisierungs-Energien A_r^\ominus bedingt³¹⁾, indem jene Kationen die stabilsten sind, denen die kleinsten A_r^\ominus -Werte, d. h. die kleinsten Verluste an Delokalisierungs-Energie beim Übergang Kohlenwasserstoff \rightarrow konjugate Säure, entsprechen.

Wie erstmals von *R. D. Brown* gezeigt wurde³²⁾, entsprechen den Stellungen 1 und 3 des Azulens (I) die beiden kleinsten, aus Symmetriegründen identischen Werte $A_1^\ominus = A_3^\ominus = -1,352 \gamma$, so dass für die Azulenium-Kationen die Formel V postuliert werden konnte⁶⁾. Die ausgezeichnete Korrelation zwischen den auf Grund der Formel V für die Azulenium-Kationen mittels der MO-Theorie vorausberechneten spektroskopischen Daten mit den experimentell bestimmten Grössen³³⁾ darf als eine Stütze dieser Formel betrachtet werden. Es sei bemerkt, dass auch die Untersuchungen über die elektrophile Substitution in der Azulenreihe die getroffene Annahme bestätigen³⁴⁾.

³¹⁾ Vgl. zusammenfassende Arbeit: *R. D. Brown*, *Quart. Rev.* **6**, 63 (1952).

³²⁾ *R. D. Brown*, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 984 (1948).

³³⁾ *L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner*, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

³⁴⁾ Vgl. vor allem *Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Zimmermann*, unveröffentlichte Arbeiten; *K. Zimmermann*, Dissertation ETH, Zürich, 1953.

Entsprechend den Angaben des Abschnittes 4 wurden nun die Atomlokalisierungs-Energien A_r^\ominus für verschiedene Stellungen r in den drei isomeren Benz-azulenen II bis IV mittels der MO-Theorie berechnet und in den Tab. 4, 5 und 6 vereinigt. Es ergibt sich dabei, dass auch für diese Verbindungen jeweils die Stellungen 1 und 3 (im Falle von II einzig die Stellung 3) die beiden kleinsten (hier nicht mehr identischen) Atomlokalisierungs-Energien aufweisen, während die Atomlokalisierungs-Energien A_r^\ominus der anderen Stellungen deutlich höher liegen. Die durch Anlagerung eines Protons an diese, von 1 und 3 verschiedenen Stellungen prinzipiell möglichen Benz-azulenium-Kationen sind daher, relativ zu jenen, die die Methylen-Gruppierung in den Stellungen 1 oder 3 tragen, als thermodynamisch unstabiler zu betrachten.

Tabelle 7.

Relative Atomlokalisierungs-Energien ΔA_r^\ominus ³⁵.

Kohlenwasserstoff	Eintrittsstelle r des Protons	Formel	A_r^\ominus in $(-\gamma)$ -Einh.	ΔA_r^\ominus	
				in $(-\gamma)$ -Einh.	in kcal/Mol
I	1,3	V	1,352	0,000	0,0
	5,7	—	1,655	0,303	11,5
	2	—	1,728	0,376	14,3
	4,8	—	1,808	0,456	17,3
	6	—	1,959	0,607	23,1
II	1	VI	1,140	0,000	0,0
	7	—	1,401	0,261	9,9
	4	—	1,565	0,425	16,2
	6	—	1,716	0,576	21,9
	8	—	1,832	0,692	26,3
III	1	VII	1,354	0,000	0,0
	3	VIII	1,390	0,036	1,4
	7	—	1,719	0,365	13,9
	6	—	1,741	0,387	14,7
	8	—	1,746	0,392	14,9
IV	3	X	1,334	0,000	0,0
	1	IX	1,362	0,028	1,1
	7	—	1,478	0,144	5,5
	8	—	1,643	0,309	11,7
	4	—	1,649	0,315	12,0
	2	—	1,702	0,368	14,0

In der Tab. 7 sind die Differenzen ΔA_r^\ominus zwischen den Atomlokalisierungs-Energien A_r^\ominus und der jeweils kleinsten Atomlokalisierungs-Energie für die Verbindungen I bis IV angegeben. Diese in $(-\gamma)$ -Einheiten angegebenen Differenzen ΔA_r^\ominus , bzw. die ihnen ent-

³⁵) Die Werte A_r^\ominus der Verbindung I entstammen der Arbeit³²⁾ von R. D. Brown.

sprechenden Werte in kcal/Mol (wobei für γ der Wert -38 kcal/Mol eingesetzt wurde), entsprechen dann, innerhalb der hier gewählten Näherung (vgl. weiter unten), der Bildungs-Enthalpiedifferenz des Kations mit der Methylen-Gruppierung in Stellung r gegenüber dem stabilsten Kation ($r = 1$ bzw. 3). Wie bereits erwähnt, kommt für das Azulenium-Kation einzig die Struktur V in Frage, da die ΔA_r^\ominus -Werte für die anderen Stellungen rund 10 kcal/Mol und mehr betragen⁷). Das gleiche gilt für das 1,2-Benz-azulenium-Kation, dem deshalb Struktur VI zugeordnet werden darf. Für die beiden stabilsten 4,5-Benz-azulenium-Kationen VII und VIII und die beiden stabilsten 5,6-Benz-azulenium-Kationen IX und X liegen die ΔA_r^\ominus - ($r = 1,3$)-Werte nahe beieinander, unterscheiden sich aber stark von den übrigen Werten ($r \neq 1,3$). Daraus kann gefolgert werden, dass einzig die Kationen VII und VIII mit dem Kohlenwasserstoff III bzw. die Kationen IX und X mit dem Kohlenwasserstoff IV, entsprechend den Formulierungen A und B in messbarer Konzentration im Gleichgewicht stehen. Obschon die durch die MO-Theorie vorausgesagte Sequenz im π -Elektronen-Anteil an der Stabilität der beiden, jeweils mit III bzw. IV im Gleichgewicht stehenden Kationen (d. h. VII, VIII bzw. IX, X) gesichert sein dürfte, kann hingegen den absoluten Werten ΔA_1^\ominus und ΔA_3^\ominus höchstens eine grössenordnungsmässige Bedeutung zugeschrieben werden.

Des weiteren sollte es möglich sein, unter gewissen Voraussetzungen (siehe weiter unten) durch den Vergleich der jeweils kleinsten A_r^\ominus -Werte der zur Diskussion stehenden Verbindungen, die Sequenz der relativen Basizitäten dieser Verbindungen, vorauszusagen. Ein Vergleich der für I, II, III und IV berechneten Grössen A_1^\ominus bzw. A_3^\ominus mit den Grössen $pK_{Ad.}$ (vgl. Abschnitt 3) findet sich in der Tab. 8.

Tabelle 8.

Kohlenwasserstoff	Kation	Eintrittsstelle r des Protons	A_r^\ominus	$pK_{Ad.}$	$\Delta pK_{Ad.}$
I	V	1,3	1,352	+ 1,53	0,00
II	VI	1	1,140	- 0,02	1,55
III	VII	1	1,354	+ 0,63	0,90
	VIII	3	1,390		
IV	IX	1	1,362	+ 0,98	0,55
	X	3	1,334		

Zu diesen Werten sind die folgenden Bemerkungen zu machen: Die MO-theoretisch berechneten Grössen A_r^\ominus beziehen sich einzig auf den π -Elektronenanteil der dem Gleichgewicht A bzw. B entsprechenden Enthalpieänderung. Sie sind deshalb nur dann als ein Mass

der relativen Basizitäten der zu vergleichenden Verbindungen zu betrachten, wenn a) die anderen Enthalpieänderungen (z. B. Ausbildung einer neuen C-H-Bindung, Solvations-Effekte usw.) für alle diese Verbindungen konstant bleiben und b) die entsprechenden Standard-Entropieänderungen ebenfalls konstant bleiben. Während die Voraussetzung a) meistens erfüllt sein dürfte, ist dies für die Voraussetzung b) aus rein statistischen Gründen keineswegs der Fall. Zieht man in Betracht, dass im Azulen (I) für den Eintritt des Protons zwei gleichwertige Stellungen (1 und 3) zur Verfügung stehen, so ergibt sich – wie es analog von *R. Wegscheider* erstmals für den Fall der aliphatischen Dicarbonsäuren gezeigt wurde³⁶⁾ –, dass Azulen (I) selbst dann um 0,6 pK-Einheiten basischer sein sollte als 1,2-Benzazulen (II), wenn für die aus den beiden Verbindungen entstehenden stabilsten Kationen der gleiche A_r^\ominus -Wert vorliegen würde, da in II dem eintretenden Proton nur eine einzige Stellung, nämlich 3, offensteht. Für die Verbindungen III und IV, bzw. die aus ihnen entstehenden konjugaten Säuren, fehlen die notwendigen Daten zur genauen Abschätzung des statistischen Faktors, doch darf angenommen werden, dass er entsprechend den in Tab. 7 angegebenen Werten ΔA_1^\ominus und ΔA_3^\ominus eine nur untergeordnete Rolle spielt. Aus dieser Diskussion geht hervor, dass I relativ zu III und IV viel weniger basisch ist, als man entsprechend den MO-theoretischen Voraussagen erwarten sollte.

Von *G. Berthier, B. Pullman & Mme. J. Baudet*⁴⁾ wurde eine andere Näherung zur MO-theoretischen Vorausberechnung der relativen Basizitäten des Azulens und der drei isomeren Benz-azulene vorgeschlagen, die im wesentlichen der Ausbildung eines lockeren Komplexes (vom Typ eines sog. π -Komplexes)³⁷⁾ entspricht. Dieses Modell ist insofern abzulehnen, als es die für Azulenium-Kationen, Benz-azulenium-Kationen und für die konjugaten Säuren alternierender Kohlenwasserstoffe⁹⁾ beobachteten Tatsachen nur schwer zu erklären vermag. In dieser Näherung wird angenommen, dass die Basizität des Azulens und der drei isomeren Benzazulene der für jeden dieser Kohlenwasserstoffe berechenbaren höchsten Elektronendichte $q_{r,max}$ parallel geht.

Die von den genannten Autoren als experimentelle Stütze zum Vergleich mit den von ihnen berechneten theoretischen Werten $q_{r,max}$ herangezogenen Verteilungskoeffizienten K_v ²⁾, charakterisiert durch $H_0(K_v = 1)$, dürfen, wie im Abschnitt 3 erläutert wurde, nicht als ein Mass für die relativen Basizitäten des Azulens und der drei isomeren Benz-azulene herangezogen werden, da der Verteilungskoeffizient φ_I von I viel kleiner ist als die Koeffizienten φ_{II} , φ_{III} , φ_{IV} der Verbindungen II, III und IV und infolgedessen, entsprechend (5) $H_0(K_{v,I} = 1)$ der Verbindung I bereits aus diesem Grund bei positiveren Werten liegt als die mit ihm verglichenen Werte $H_0(K_{v,II} = 1)$, $H_0(K_{v,III} = 1)$ und $H_0(K_{v,IV} = 1)$ der Verbindungen II, III und IV. Dies täuscht dann die scheinbar erhöhte Basizität von I relativ zu II, III und IV vor, obschon, wie im Abschnitt 3 gezeigt wurde, gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Daraus darf gefolgert werden, dass die von den genannten Autoren gefundene Parallelität zwischen der jeweiligen Elektronendichte $q_{r,max}$ und der scheinbaren durch K_v vorgetäuschten Basizitäts-Sequenz zufällig ist. Desgleichen beziehen sich jene Schlussfolgerungen, die von *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*²⁾ die Basizität von I, II und

³⁶⁾ *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **16**, 153 (1895).

³⁷⁾ *M. J. S. Dewar*, Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford 1949, S. 168.

IV betreffend gezogen wurden, einzig auf das durch K_V regierte Verteilungsgleichgewicht zwischen wässrigen Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln, nicht aber auf die durch (A), (B) oder (C) definierbare, eigentliche Protonenaffinität dieser Kohlenwasserstoffe.

Das Auflösen der Benz-azulene in stark sauren Medien, d. h. der Übergang dieser Verbindungen in ihre konjugaten Säuren (evtl. unter Ausbildung eines Ionenpaares mit der Säure), ist, wie bei den Azulenen³⁸⁾), vom Verschwinden der intensiv blauen Farbe begleitet. Dies ist auf den Ausfall der langwelligsten Absorptionsbande A des Azulens und der freien Benz-azulene (λ_{\max} zwischen 550 $m\mu$ und 620 $m\mu$) zurückzuführen, die für I und II um rund 230 $m\mu$, für III und IV um etwa 150 $m\mu$ langwelliger liegt als die langwelligste Absorptionsbande in den ihnen entsprechenden, konjugaten Säuren (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9.

Verbindung	λ_{\max} ($m\mu$) in		$\Delta\lambda_{\max}$ ($m\mu$)	$E_{N \rightarrow V_1} (-\gamma)$		$\Delta E_{N \rightarrow V_1} (-\gamma)$
	Cyclohexan	Schwefelsäure 60-proz.		Kohlenwasserstoff	Kation	
I	579 ₅	352	- 227 ₅	0,871	V 1,041	0,170
II	615	389	- 226	0,729	VI 1,100	0,371
III	575 ₅	446	- 129 ₅	0,717	VII 0,790	0,073
					VIII 0,804	0,087
IV	557	391 ₅	- 165 ₅	0,725	IX 0,858	0,133
					X 0,802	0,077

In dieser Tab. 9 sind in den Kolonnen 2 und 3 die Werte für λ_{\max} der Bande A der Verbindungen I, II, III und IV (gemessen in Cyclohexan) und der Maxima $\textcircled{1}$ aus der Tab. 1 sowie in Kolonne 4 die Differenz $\Delta\lambda_{\max}$ dieser Wellenlängenwerte angegeben. In den Kolonnen 5 und 6 sind die sich aus der MO-theoretischen Berechnung ergebenden Energiewerte $E_{N \rightarrow V_1}$ für den $N \rightarrow V_1$ -Übergang in $(-\gamma)$ -Einheiten angegeben, und zwar in Kolonne 5 für die freien Azulene I bis IV und in Kolonne 6 für die zu ihnen konjugaten Säuren V bis X. Schliesslich sind in der Kolonne 7 die betreffenden Differenzen $\Delta E_{N \rightarrow V_1} = E_{N \rightarrow V_1}$ (konjugate Säure) - $E_{N \rightarrow V_1}$ (Kohlenwasserstoff) angeführt.

Wie ersichtlich, stimmt die beobachtete Verschiebung $\Delta\lambda_{\max}$ des langwelligsten Maximums nach kürzeren Wellenlängen mit der Voraussage der MO-Theorie für jene Kationen überein, die entsprechend der vorangegangenen Diskussion als die theoretisch stabilsten zu betrachten sind. Hingegen weisen, wie ein Vergleich mit den in Tab. 4, 5 und 6 für die anderen prinzipiell in Frage kommenden konjugaten

³⁸⁾ A. E. Sherndal, J. Amer. chem. Soc. **37**, 167, 1537 (1915).

Säuren der Verbindungen II, III und IV angegebenen Werten für den $N \rightarrow V_1$ -Übergang zeigt, diese stets eine Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen auf. Diese Tatsache darf als eine Stütze der für die konjugaten Säuren in Erwägung gezogenen Strukturformeln VI bis X gelten. Des weiteren stimmen die beobachteten Verschiebungen mit den berechneten Werten auch darin überein, dass für die Verbindungen I und II die grösseren hypsochromen Verschiebungen beim Übergang in die konjugaten Säuren zu erwarten sind als für die Verbindungen III und IV.

In quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten λ_{\max} -Werten allerdings, wie zu erwarten, wenig befriedigend, da ja bereits die vorausberechneten Werte für die Lage der langwelligsten Absorptionsbande der freien Benz-azulene (Bande A) nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Hinsicht mit bedeutenden Fehlern behaftet sind (vgl. Teil I dieser Arbeit¹⁾). Hingegen stimmt die für die konjugaten Säuren berechnete Sequenz in λ_{\max} der langwelligsten Banden $\textcircled{1}$ wenigstens in qualitativer Hinsicht mit den beobachteten Werten überein, wenn man die, jeweils der Theorie entsprechend, stabilsten Kationen VI, VII und X in Betracht zieht.

Zusammenfassend lassen sich die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten experimentellen Resultate wie folgt mit den entsprechenden theoretischen Berechnungen in Korrelation setzen:

Auf Grund MO-theoretischer Berechnungen sind die durch die Formeln V bis X charakterisierten konjugaten Säuren der Kohlenwasserstoffe I bis IV als die stabilsten der prinzipiell möglichen Azulenium- und Benz-azulenium-Kationen zu betrachten. Ihr Vorliegen in stark sauren Lösungen von I, II, III oder IV wird des weiteren durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, dass einzig für diese stabilsten Kationen die beobachteten, stark hypsochromen Verschiebungen der langwelligsten Absorptionsmaxima von I, II, III und IV zu erwarten sind. Dabei ist der Übergang der Verbindungen I und II in Derivate des Tropylium-Kations¹⁰⁾ durch eine stärkere hypsochrome Verschiebung, der Übergang der Verbindungen III und IV in Derivate des Benz-tropylium-Kations durch eine kleinere hypsochrome Verschiebung gekennzeichnet, entsprechend der langwelligeren Absorption des Benz-tropylium-Kations¹²⁾ ($\lambda_{\max} = 426 \text{ m}\mu$) relativ zur langwelligsten Absorption des Tropylium-Kations¹⁰⁾ ($\lambda_{\max} = 275 \text{ m}\mu$). Die drei isomeren Benz-azulene sind, entgegen der bisher in der Literatur vertretenen Meinung, basischer als Azulene, wozu zu bemerken ist, dass Azulene selbst relativ zur MO-theoretischen Voraussage eine bemerkenswert niedrige Basizität aufweist, insbesondere wenn man den statistischen Faktor mit in die Betrachtung einbezieht.

Welche der beiden jeweils in Betracht zu ziehenden konjugaten Säuren der Verbindungen III und IV in sauren Lösungen vorliegt,

oder ob beide gleichzeitig in messbarer Konzentration mit dem entsprechenden Edukt im Gleichgewicht stehen, kann auf Grund der vorliegenden Messungen und der, insbesondere in quantitativer Hinsicht recht unbefriedigenden theoretischen Behandlung noch nicht entschieden werden. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Experimenteller Teil.

Verwendete Materialien.

Eisessig/Wasser-Gemische. Eisessig (Handelsprodukt) wurde unter Verwerfung eines Vorlaufes von rund 10% über Chromtrioxyd destilliert. Die mittlere Fraktion (ca. 70%) wies einen Wassergehalt von 1,7% auf (ermittelt durch Titration nach *Karl Fischer* unter Verwendung einer Dead-Stop-Endpunktsbestimmung³⁹⁾). Eisessig/Wasser-Gemische bestimmter Zusammensetzung wurden durch Zugabe abgewogener Mengen Wasser zum ursprünglichen Gemisch erhalten. Der Wassergehalt wurde jeweils nach der oben erwähnten Methode bestimmt.

Perchlorsäure- und Schwefelsäure-Lösungen in Eisessig. Analytisch reine Schwefelsäure und Perchlorsäure (Präparat der Firma *Merck*, Darmstadt) wurden ohne weitere Reinigung direkt verwendet. Lösungen dieser Säuren in Eisessig/Wasser wurden durch Mischung abgewogener Mengen Säure mit Eisessig/Wasser hergestellt. Diese Lösungen wurden zur Kontrolle mit einer 0,01-m. Lösung von Monokaliumphthalat in Eisessig unter Verwendung von Kristallviolett als Indikator titriert.

Indikatoren. o-Nitranilin und p-Nitranilin wurden je zweimal aus Methanol/Wasser 1:1 und anschließend aus Methanol bis zum konstanten Smp. umkristallisiert. Die Präparate wurden bei Zimmertemperatur im Vakuum (10^{-3} mm) getrocknet.

o-Nitranilin, Smp. 71,5°: Ber. C 52,17 H 4,38% Gef. C 52,30 H 4,35%

p-Nitranilin, Smp. 147,0°: Ber. C 52,17 H 4,38% Gef. C 52,30 H 4,47%

Azulene. Die hier verwendeten Präparate von Azulen, 1,2-Benz-azulen, 4,5-Benz-azulen und 5,6-Benz-azulen sowie ihre Herstellung und Reinigung wurden im Teil I¹⁾ der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Cyclohexan. Cyclohexan (Handelsprodukt) wurde zweimal zusammen mit rund 20 Vol.-Proz. konz. Schwefelsäure je 5 Std. kräftig geschüttelt und mit Natronlauge und Wasser neutral gewaschen. Das mit Calciumsulfat vorgetrocknete Produkt wurde über Na destilliert und unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt.

Trichloressigsäure. Trichloressigsäure (Handelsprodukt) wurde in einer Schließapparat direkt in Ampullen destilliert und in diesen abgeschmolzen aufbewahrt. Eine Bestimmung des Wassergehaltes nach *Karl Fischer*³⁹⁾ ergab einen Gehalt von 0,015%.

Basizitätsmessungen in Eisessig/Wasser-Gemischen.

Kolorimetrische Messungen. Die optischen Dichten ($D = \log J_0/J$) der untersuchten Lösungen wurden mit einem *Zeiss*-Kolorimeter (Modell *Elko* II) in Glasküvetten von 0,50, 1,00, 2,00 und 5,00 cm Schichtdicke bei $25^\circ \pm 0,1^\circ$ gemessen. In Tab. 10 sind die für die Messungen verwendeten Filter angegeben:

Tabelle 10.

Substanz	o-Nitranilin	p-Nitranilin	Azulen	Guaj-azulen	1,2-Benz-azulen
Filter	S 42 E	S 38 E	S 57 E	J 62,3	J 62,3
Wellenlänge (m μ)	420	387	574	620	620

³⁹⁾ *K. Fischer*, *Angew. Chem.* **48**, 394 (1935); *T. G. Bonner*, *Analyst* **71**, 483 (1946).

Die Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes wurde für die in Tab. 11 angegebenen Konzentrationsbereiche geprüft, wobei keine Abweichungen beobachtet werden konnten. Für diese Untersuchungen wurde dem Lösungsmittel wasserfreies Na-Acetat zugesetzt. Die Lichtabsorption wurde durch diese Zugabe nur bei p-Nitranilin und Guaj-azulen, und auch dann nur in unbedeutendem Umfange, beeinflusst. Die Resultate dieser Messungen wurden ebenfalls in Tab. 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Indikator	p-Nitranilin	o-Nitranilin	Azulen	Guaj-azulen	1,2-Benz-azulen
Konz. 10^{-4} -m. . .	1,21 ÷ 0,182	3,90 ÷ 0,522	58,4 ÷ 11,7	19,1 ÷ 1,45	9,48 ÷ 4,74
Molarer Extinktionskoeffizient $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ (B) ⁴⁰⁾ . . .	$11,01 \cdot 10^3$	$3,95 \cdot 10^3$	$2,91 \cdot 10^2$	$4,19 \cdot 10^2$	$3,22 \cdot 10^2$

Messungen an den zu untersuchenden Verbindungen, die in ca. 5-m. Lösungen von Perchlorsäure bzw. Schwefelsäure in Eisessig/Wasser-Gemischen gelöst wurden, zeigten, dass die Absorption der konjugaten Säuren bei den in Tab. 10 angegebenen Wellenlängen vernachlässigt werden kann.

Bestimmung der Hammett'schen Säurefunktion H_0 in Eisessig/Wasser-Systemen. In der Tab. 12 sind die Werte $H_0 = \text{pK} + \log([B]/[BH^\oplus])$ ($B =$ Indikatorbase, $BH^\oplus =$ zu B konjugate Säure, Werte in eckigen Klammern = molare Konzentrationen) für das System 98 Gew.-Proz. Eisessig/2 Gew.-Proz. Wasser und für verschiedene Konzentrationen an Perchlorsäure angegeben. Das Verhältnis $[B]/[BH^\oplus]$ wurde nach der folgenden Beziehung (7) unter Verwendung der in Tab. 11 angegebenen Werte für die molaren Extinktionskoeffizienten $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ der verwendeten Indikatorbasen berechnet.

$$\frac{[B]}{[BH^\oplus]} = \frac{[E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(BH^\oplus) - E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\text{Lsg.})]}{[E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\text{Lsg.}) - E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(B)]} \quad (7)$$

$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\text{Lsg.})$: Molarer Extinktionskoeffizient der zu untersuchenden Lösung.

$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(BH^\oplus)$: Molarer Extinktionskoeffizient der konjugaten Säuren in Eisessig/Wasser-systemen (kann vernachlässigt werden).

Tabelle 12.

H_0 -Werte in 98 Gew.-Proz. Eisessig/2 Gew.-Proz. Wasser bei Zugabe von Perchlorsäure (System a).

p-Nitranilin		o-Nitranilin	
log $[HClO_4]$ molar	H_0	log $[HClO_4]$ molar	H_0
- 3,07	+ 0,74	- 2,67	+ 0,75
- 2,89	+ 0,56	- 2,37	+ 0,41
- 2,77	+ 0,43	- 2,19	+ 0,23
- 2,67	+ 0,32	- 2,07	+ 0,11
- 2,59	+ 0,23	- 1,97	- 0,02
- 2,53	+ 0,15	- 1,71	- 0,29
- 2,47	+ 0,10	- 1,41	- 0,61
- 2,37	- 0,01		
- 2,29	- 0,09		
- 2,19	- 0,17		

⁴⁰⁾ B = Indikator-Base, Kohlenwasserstoff.

Es wurden die von *M. A. Paul & F. A. Long*²⁹⁾ angegebenen pK-Werte verwendet: p-Nitranilin: pK = +0,99; o-Nitranilin: pK = -0,29.

Bei den untersuchten Konzentrationen an Perchlorsäure liegt ein linearer Zusammenhang zwischen H_0 und $\log[HClO_4]$ vor. Lineare Ausgleichsrechnungen ergaben folgende Regressionslinien:

$$\text{p-Nitranilin als Indikator: } H_0 = -2,52 - 1,06 \cdot \log [HClO_4];$$

$$\text{o-Nitranilin als Indikator: } H_0 = -2,14 - 1,08 \cdot \log [HClO_4].$$

Diese Funktionalzusammenhänge zeigen, dass im gleichen System, für gleiche Konzentrationen an Perchlorsäure, mit dem Indikator p-Nitranilin H_0 -Werte gemessen werden, die um 0,38 H_0 -Einheiten tiefer liegen als jene, die mit dem Indikator o-Nitranilin gemessen werden. *F. J. Ludwig & K. H. Adams*⁴¹⁾ haben in Eisessig/Wasser-Systemen H_0 -Werte bestimmt und stellten bei Wassergehalten bis zu 2 Proz. einen ebenfalls linearen Zusammenhang zwischen H_0 und $\log[HClO_4]$ fest. Die Steigungen der Geraden liegen zwischen -1,02 und -1,09.

Für das System 98,3 Gew.-Proz. Eisessig/1,7 Gew.-Proz. Wasser und für variable Konzentrationen an Schwefelsäure sind die ermittelten H_0 -Werte in Tab. 13 zusammengestellt. In dieser, sowie in den folgenden Tab. bedeuten die in eckigen Klammern angegebenen Konzentrationen molare Grössen.

Tabelle 13.

H_0 -Werte in 98,3 Gew.-Proz. Eisessig/1,7 Gew.-Proz. Wasser bei Zugabe von Schwefelsäure (System b).

p-Nitranilin	$\log [H_2SO_4]$	-3,34	-3,04	-2,74	-2,56	-2,34
	H_0	+1,12	+0,79	+0,45	+0,25	+0,02
o-Nitranilin	$\log [H_2SO_4]$	-2,04	-1,74	-1,56	-1,44	-1,34
	H_0	+0,17	-0,15	-0,34	-0,46	-0,57

Auch für dieses System liegt ein linearer Funktionalzusammenhang zwischen H_0 und $\log[H_2SO_4]$ vor, entsprechend den folgenden Regressionslinien:

$$\text{Indikator p-Nitranilin: } H_0 = -2,57 - 1,10 \cdot \log [H_2SO_4];$$

$$\text{Indikator o-Nitranilin: } H_0 = -1,97 - 1,05 \cdot \log [H_2SO_4].$$

Im System b wurden mit dem Indikator p-Nitranilin H_0 -Werte gemessen, die ebenfalls wesentlich tiefer liegen als die mit dem Indikator o-Nitranilin gemessenen Werte.

H_0 -Werte, die unter Verwendung des Indikators o-Nitranilin im System 95 Gew.-Proz. Eisessig/5 Gew.-Proz. Wasser bei verschiedenen Konzentrationen an Perchlorsäure gemessen wurden, sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tabelle 14.

H_0 -Werte in 95 Gew.-Proz. Eisessig/5 Gew.-Proz. Wasser bei Zugabe von Perchlorsäure (System c).

o-Nitranilin	$\log [HClO_4]$	-1,41	-1,19	-1,04	-0,89	-0,71	-0,59
	H_0	+0,13	-0,13	-0,31	-0,53	-0,79	-1,11

Messungen an Azulenen im System Eisessig/Wasser. Die Resultate von Basizitätsmessungen an Azulen (I), Guaj-azulen sowie 1,2-Benz-azulen (II) sind in den Tab. 15,

⁴¹⁾ *F. J. Ludwig & K. H. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3853 (1954).

16 und 17 für die Systeme a, b und c zusammengestellt. Im System a konnten nur Azulen und Guaj-azulen gemessen werden. Eine Basizitätsmessung an 4,5- und 5,6-Benz-azulen im System b war ebenfalls aus Gründen der mangelnden Stabilität dieser Verbindungen im betreffenden Medium unmöglich.

Tabelle 15.

Basizitätsmessungen im System a.

Verbindung	$\log [\text{HClO}_4]$	$\log ([\text{B}]/[\text{BH}^{\oplus}])$	pK_I	pK_{II}
Guaj-azulen	- 3,75*	+ 0,45	1,02	1,45
	- 3,37*	+ 0,08	0,98	1,41
	- 3,14*	- 0,14	0,96	1,39
	- 2,98*	- 0,32	0,96	1,40
	- 2,85*	- 0,49	1,01	1,43
			<u>0,99</u>	<u>1,42</u>
Azulen	- 1,40	0,86		
	- 1,14	0,50		
	- 1,00	0,26		

Tabelle 16.

Basizitätsmessungen im System b.

Verbindung	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$	$\log [\text{B}]/[\text{BH}^{\oplus}]$	pK_I	pK_{II}
Guaj-azulen	- 3,52*	+ 0,82	0,51	0,91
	- 3,22*	+ 0,48	0,50	0,92
	- 2,89*	+ 0,13	0,49	0,92
	- 2,68*	- 0,07	0,46	0,91
	- 2,54*	- 0,21	0,45	0,90
			<u>0,48</u>	<u>0,91</u>
Azulen	- 1,04	+ 1,13		
	- 0,74	+ 0,64		
	- 0,56	+ 0,26		
	- 0,44	- 0,03		
	- 0,34	- 0,34		
1,2-Benz-azulen	- 3,36*	+ 1,23	- 0,08	0,33
	- 3,06*	+ 0,91	- 0,10	0,33
	- 2,76*	+ 0,60	- 0,12	0,32
	- 2,46*	+ 0,27	- 0,12	0,34
	- 2,36*	+ 0,17	- 0,14	0,33
			<u>- 0,11</u>	<u>0,33</u>

In den Tab. 15, 16 und 17 bedeuten die pK_I -Werte diejenigen pK -Werte, die bei Zugrundelegung des von *M. A. Paul & F. A. Long* angegebenen Wertes für den pK von p-Nitranilin (+ 0,99) und der Messung der H_0 -Werte mit eben diesem Indikator ermittelt wurden. Die pK_{II} -Werte sind die entsprechenden Grössen bei Zugrundelegung eines pK -Wertes für o-Nitranilin von - 0,29 und der Messung der H_0 -Werte mit diesem Indikator.

Tabelle 17.
Basizitätsmessungen an Guaj-azulen im System c.

$\log [\text{HClO}_4]$	$\log ([\text{B}]/[\text{BH}^\oplus])$	pK_{II}
- 2,89	+ 0,44	1,45
- 2,19	- 0,39	1,45
- 1,89	- 0,77	1,47
		1,46

Die bestennten Grössen charakterisieren diejenigen Konzentrationen an Mineralsäure, die durch Subtraktion der Azulenium-Kationen-Konzentration von der Konzentration der ursprünglich ins System gebrachten Mineralsäure erhalten wurden. Bei allen diesen Versuchen war das Verhältnis von [Mineralsäure] zu [Ins System gebrachte Base] < 10. Infolge der Instabilität der Azulene bzw. Azulenium-Kationen in den verwendeten Systemen mussten die Messungen der optischen Dichten auf diejenige Zeit extrapoliert werden, bei der die Mischung der Basen mit den Säurelösungen vorgenommen wurde.

Messung der Gleichgewichtskonstanten K_{Ad} der Addition von Azulenen an Trichloressigsäure in Cyclohexan²⁰).

Die Gültigkeit des *Beer*'schen Gesetzes wurde in dem in Tab. 18 angegebenen Konzentrationsbereich untersucht. Es konnten keine Abweichungen beobachtet werden. Bei den einfach bestennten Substanzen wurden die Messungen an Systemen durchgeführt, die 1,32-m. an Trichloressigsäure waren, bei den doppelt bestennten arbeitete man an Systemen, die an Trichloressigsäure gesättigt waren und zudem noch etwas Trifluor-essigsäure enthielten.

Tabelle 18.

Indikator	Konzentrationsbereich (molar)	Wellenlänge (m μ)	Molarer Extinktionskoeffizient	
			$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} (\text{B})$	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} (\text{BH}^\oplus)$
Azulen**	$(0,550 - 0,152) \cdot 10^{-3}$	370	0	$1,90 \cdot 10^3$
1,2-Benz-azulen*	$(0,425 - 0,170) \cdot 10^{-3}$	424	0	$1,30 \cdot 10^3$
	$(0,425 - 0,085) \cdot 10^{-4}$	394	$0,17 \cdot 10^4$	$2,19 \cdot 10^4$
4,5-Benz-azulen**	$(0,954 - 0,382) \cdot 10^{-4}$	440	0	$6,27 \cdot 10^3$
5,6-Benz-azulen**	$(0,954 - 0,477) \cdot 10^{-4}$	404	0	$6,07 \cdot 10^3$

Sämtliche spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer (Modell DU) mit Quarzküvetten von 1,00 cm Schichtdicke bei $21^\circ \pm 1^\circ$ und den in Tab. 18 angegebenen Wellenlängen durchgeführt. Da die zu untersuchenden Substanzen im System Cyclohexan/Trichloressigsäure sehr instabil sind, mussten die optischen Dichten auf die Zeit der Mischung der Azulenlösungen mit der Trichloressigsäure extrapoliert werden. Zu diesem Zwecke wurden die optischen Dichten in Intervallen von 30 Sek. bestimmt und in Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Die Extrapolation wurde ebenfalls graphisch vorgenommen. Weil die optischen Dichten schon unmittelbar nach der Mischung der Lösungen sehr stark ändern, sind die Extrapolationen und somit auch die ermittelten Gleichgewichtskonstanten mit relativ grossen Fehlern behaftet. In Tab. 19 sind die Konstanten

$$K'_{\text{Ad}} = \frac{E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} (\text{Lsg.}) - E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} (\text{B})}{E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} (\text{BH}^\oplus) - E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} (\text{Lsg.})} \cdot \frac{1}{[\text{CCl}_3\text{COOH}]}$$

für Azulene, 1,2-, 4,5- und 5,6-Benz-azulene in Funktion der Trichloressigsäurekonzentration $[\text{CCl}_3\text{COOH}]$ zusammengestellt.

$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ (Lsg.) ist der molare Extinktionskoeffizient der zu untersuchenden Lösung, und $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ (BH^{\oplus}) derjenige, der erhalten wird, wenn die Azulene im System Cyclohexan/Trichloressigsäure total in die konjugierten Säuren übergeführt werden.

Tabelle 19.

Substanz	Konz. an CCl_3COOH (molar)	K'_{Ad}	$\log K'_{\text{Ad}}$
Azulen	1,32	0,12	-0,92
	1,58	0,19	-0,72
	1,65	0,19	-0,72
	1,98	0,22	-0,66
	2,18	0,29	-0,54
	2,24	0,32	-0,49
	2,44	0,39	-0,41
	2,64	0,63	-0,20
1,2-Benz-azulen	0,16	1,41	0,15
		1,90*	0,28*
	0,26	2,98	0,47
	0,33	3,92	0,59
		3,65*	0,56*
	0,50	4,78	0,68
	0,66	5,00	0,70
	0,79	6,96	0,84
	1,19	55,8	1,75
4,5-Benz-azulen	0,50	0,45	-0,35
	0,66	0,54	-0,27
	1,06	0,83	-0,08
	1,32	1,01	0,00
	1,58	1,80	+0,26
	1,98	2,66	+0,42
5,6-Benz-azulen	0,66	0,34	-0,47
	0,92	0,47	-0,33
	1,06	0,49	-0,31
	1,19	1,12	+0,05
	1,32	1,30	+0,11
	1,58	1,50	+0,18
* Messung bei 424 m μ .			

Die Grössen $\log K'_{\text{Ad}}$ der Tab. 19 nehmen mit zunehmender Konzentration an Trichloressigsäure deutlich zu. Eine von der Trichloressigsäure-Konzentration unabhängige Konstante $\log K_{\text{Ad}}$ kann durch Extrapolation von $\log K'_{\text{Ad}}$ auf eine Trichloressigsäurekonzentration von Null erhalten werden. In Fig. 3 ist der Funktionalzusammenhang $\log K'_{\text{Ad}} = F([\text{Trichloressigsäure}])$ graphisch dargestellt. Die eingezeichneten Geraden wurden durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelt:

$$\begin{aligned} \text{Azulen} \quad \log K'_{\text{Ad.}} &= -1,53 + 0,47 \cdot [\text{TCE}] \\ 1,2\text{-Benz-azulen} \quad \log K'_{\text{Ad.}} &= +0,02 + 1,31 \cdot [\text{TCE}] \\ 4,5\text{-Benz-azulen} \quad \log K'_{\text{Ad.}} &= -0,63 + 0,53 \cdot [\text{TCE}] \\ 5,6\text{-Benz-azulen} \quad \log K'_{\text{Ad.}} &= -0,98 + 0,77 \cdot [\text{TCE}] \end{aligned}$$

Die Fehler in $\log K'_{\text{Ad.}}$ betragen rund $\pm 0,2$.

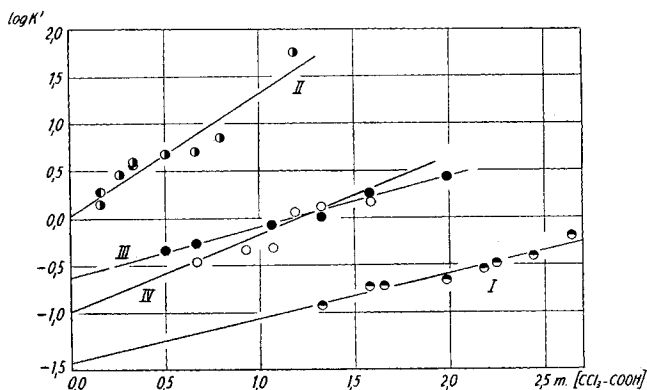


Fig. 3.

Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K'_{\text{Ad.}}$ von der Trichloressigsäure-Konzentration. Azulen: \circ , 1,2-Benz-azulen: \bullet (394 m μ), \circ (424 m μ), 4,5-Benz-azulen: \bullet , 5,6-Benz-azulen: \circ . Der Durchmesser der Punkte steht nicht mit dem Versuchfehler in Beziehung.

Herrn Dr. W. Keller möchten wir an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen und Anregungen unseren besten Dank aussprechen. Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY.

The uv. absorption spectra of the conjugate acids of the three isomers 1,2-benzoazulene (II), 4,5-benzoazulene (III), 5,6-benzoazulene (IV) and of azulene (I) have been determined, as well as the relative basicity of I, II, III and IV. Correlation of these experimental data with predictions based on zeroth order MO theory supports the proposed formulation of the conjugate acids of I and II as derivatives of the tropylium cation and of III and IV of the benzotropylium cation from a qualitative point of view.

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