

Bei bestimmten Chelatbildnern wurde, ausser der üblichen Hemmwirkung auf die meisten der untersuchten metallkatalysierten Oxydationssysteme, eine Förderung einzelner Oxydationssysteme festgestellt.

Äthylendiamino-tetraessigsäure, Zitronensäure und Phenanthrolin fördern die Fe^{2+} -katalysierte Ascorbinsäureoxydation, Thioharnstoff fördert die Adrenalin/ Cu^{2+} - sowie die Hydrochinon/ Mn^{2+} -Oxydation, welche letztere auch von Tenox P.G.[®] und Nor-dihydro-guajaretinsäure gefördert wird.

Einige dieser Chelatbildner, Phenanthrolin, Tenox P.G.[®] und Thioharnstoff sowie ausserdem Nepresol[®] und Cystein katalysieren auch die *Autoxydation* bestimmter Substrate in Pufferlösung ohne Metallzusatz. Ihre Autoxydations-katalytische Wirkung erstreckt sich dabei nicht immer nur auf solche Substrate, bei denen sie bei Anwesenheit eines bestimmten Metalles eine Oxydationssteigerung hervorrufen, und ist nicht die Voraussetzung für eine Verstärkung der metallkatalysierten Oxydation. Die Oxydationssteigerung durch Chelatbildung ist deshalb an ganz bestimmte Situationen gebunden und muss als spezifischer, von der Hemmwirkung der Chelatbildner abtrennbarer Vorgang angesehen werden.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Pharmazeutische Abteilung

44. Untersuchungen in der Benztroplium-Reihe XI¹⁾. Über den Einfluss von Alkylgruppen auf Spektrum und Basizität des Benztroplium-Kations

von Doris Meuche, W. Simon und E. Heilbronner

(23. I. 59)

Ausgedehnte spektroskopische Untersuchungen an alkylsubstituierten Azulenen²⁾ zeigen, dass der Einfluss von Alkylgruppen auf die langwelligste Bande dieser Verbindungen von der Grösse und von dem Verzweigungsgrad des Alkylsubstituenten unabhängig ist. Diese Beobachtung ist innerhalb der bestehenden Theorien über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorptions-Spektrum in nicht alternierenden Verbindungen³⁾ gleichbedeutend mit der Behauptung, dass der spektroskopisch beobachtbare, induktiv bedingte Effekt für alle untersuchten Alkylgruppen den gleichen Wert aufweist, und dass die Hyperkonjugation nur eine untergeordnete Rolle spielt.

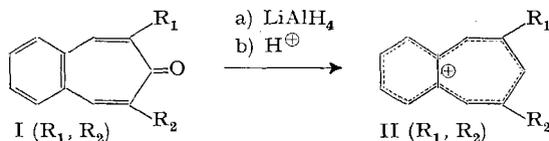
¹⁾ Teil X: DORIS MEUCHE, T. GAUMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 2230 (1958).

²⁾ PL. A. PLATTNER, *Helv.* **24**, 283 E (1941), und nachfolgende Arbeiten der Reihe: «Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.»

³⁾ C. A. COULSON, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A 65**, 933 (1952); H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, *J. chem. Soc.* **1952**, 1404. Siehe auch: B. PULLMAN & (Mme) A. PULLMAN, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris 1952.

Es schien angezeigt, die experimentelle Basis, auf die sich diese Folgerungen stützen, zu verbreitern und insbesondere auch positiv geladene Teilchen – wie sie die relativ leicht zugänglichen Benzotropylium-Kationen darstellen – mit in die Betrachtungen einzubeziehen.

Darstellung der Verbindungen. – Ausgehend von dem im Teil IX⁴⁾ beschriebenen 2-Alkyl-4,5-benzotroponen I(R₁, H) und 2,7-Dialkyl-4,5-benzotroponen I(R₁, R₂) wurden durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung und anschließende Behandlung des Reaktionsproduktes mit starken Mineralsäuren⁵⁾ (Schwefelsäure, Perchlorsäure) Salze bzw. Lösungen der Kationen II(R₁, H) bzw. II(R₁, R₂) erhalten.



1) R₁ = H, Me., Ät., Pr.; R₂ = H

2) R₁ = R₂ = H, Me., Ät., Pr., Hx., i-Pr., t-Bu.

Abkürzungen:

Me. = -CH₃

Ät. = -CH₂CH₃

Pr. = -CH₂CH₂CH₃

Hx. = -CH₂(CH₂)₄CH₃

i-Pr. = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

t-Bu. = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Das Reduktionsprodukt des Benzotropons I(R₁, R₂) fällt, mit Ausnahme desjenigen des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropons I(Me., Me.), das leicht zur Kristallisation zu bringen ist, stets in Form eines viskosen, farblosen und bei Zimmertemperatur wenig stabilen Öls an (vgl. Teil IX⁴⁾). Versetzt man das Reduktionsprodukt mit Schwefelsäure (60-proz.) oder mit Ameisensäure (ca. 96-proz.), so erhält man tiefgelb bis orange gefärbte, grün fluoreszierende Lösungen der Sulfate bzw. Formiate der Kationen II(R₁, R₂). In den betreffenden Säuren liegt das Gleichgewicht zwischen den Kationen II(R₁, R₂) und ihren konjugaten Pseudobasen völlig auf der Seite der ersteren. Versetzt man eine ätherische Lösung der Reduktionsprodukte von I(R₁, R₂) mit Perchlorsäure (60-proz.) und Eisessig (vgl. experimenteller Teil), so erhält man, mit Ausnahme des Kations II(Pr., H), die relativ stabilen Perchlorate der Kationen II(R₁, R₂).

Absorptions-Spektren. – In den Tab. 1 und 2 sind die charakteristischen Daten (λ_{max} , log ϵ) von Lösungen der Perchlorate der Kationen II(R₁, R₂) in 60-proz. Schwefelsäure und in ca. 96-proz. Ameisensäure angegeben. Die Numerierung der Maxima in den Tab. 1 und 2 entspricht derjenigen, die in Fig. 1 für die Absorptions-Spektren der in 60-proz. Schwefelsäure gelösten Perchlorate angegeben ist. Die relative Genauigkeit, mit der sich die λ_{max} -Werte der Maxima 2 und 3 bestimmen lassen, beträgt rund $\pm 1/2$ m μ , für die Banden 1, 4 und 5 in Anbetracht ihrer Struktur etwa ± 1 m μ . Für die log- ϵ -Werte kann mit einem Fehler von $\pm 0,05$ gerechnet werden.

⁴⁾ DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 2220 (1958).

⁵⁾ H. H. RENNARD, G. DiMODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 957 (1957). Vgl. auch: W. H. SCHAEPI, R. W. SCHMID, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **38**, 1874 (1955).

Tabelle 1. *Absorptions-Spektren der in 60-proz. Schwefelsäure gelösten Perchlorate der Kationen II(R₁, R₂)*
Wellenlängen λ in $\mu\mu$; $\epsilon = D/c \cdot L$ ($D =$ optische Dichte, $c =$ Konzentration in Mol/Lit.,
 $L =$ Schichtdicke in cm)

Verbindung Perchlorat von II(R ₁ , R ₂)		Maximum									
R ₁	R ₂	1		2		3		4		5	
		λ_{\max}	$\log \epsilon$								
H	H ⁶⁾	426	3,14			339	3,56	283	4,66	232	4,24
H	H ⁶⁾⁷⁾	426	3,25			338	3,54	282	4,74	234	4,30
Me.	H	432	3,38	354	3,08	342	3,62	283	4,78	235	4,34
Ät.	H	431	3,37	355	3,09	343	3,62	282	4,67	236	4,19
Pr.	H ⁶⁾	433	3,35	355	3,21	343	3,62	286	4,69	235	4,28
Me.	Me.	435	3,36	357	3,14	344	3,63	285	4,72	245	4,28
Ät.	Ät.	434	3,43	359	3,22	345	3,64	285	4,83	246	4,37
Pr.	Pr.	434	3,42	359	3,27	346	3,63	287	4,78	248	4,32
Hx.	Hx.	435	3,47	360	3,34	346	3,71	288	4,82	248	4,48
i-Pr.	i-Pr.	435	3,40	359	3,22	345	3,63	288	4,74	247	4,27
t-Bu.	t-Bu.	432	3,40	357	3,15	345	3,52	288	4,59	246	4,19

Tabelle 2. *Absorptions-Spektren der in Ameisensäure (ca. 96-proz.) gelösten Perchlorate der Kationen II(R₁, R₂)*
Symbole und Einheiten wie für Tab. 1

Verbindung: Perchlorat von II(R ₁ , R ₂)		Maximum							
R ₁	R ₂	1		2		3		4	
		λ_{\max}	$\log \epsilon$						
Me.	H	431	3,38	354	3,10	342	3,62	282	4,75
Ät.	H	431	3,36	354	3,10	342	3,59	283	4,77
Me.	Me.	435	3,43	359	3,15	345	3,67	285	4,70
Me.	Me. ⁶⁾	434	3,41	359	3,11	345	3,57	285	4,75
Ät.	Ät.	435	3,42	359	3,19	345	3,62	285	4,79
Pr.	Pr.	434	3,45	360	3,31	346	3,66	286	4,85
Hx.	Hx.	435	3,46	360	3,32	347	3,67	288	4,86
i-Pr.	i-Pr.	435	3,43	359	3,26	345	3,64	286	4,81
t-Bu.	t-Bu.	431	3,43	357	3,23	343	3,62	286	4,79

Säure-Basen-Gleichgewicht zwischen den Kationen II(R₁, R₂) und ihren konjugaten Pseudobasen. – Das Säure-Basen-Gleichgewicht zwischen den Benzologen des Tropylium-Kations und ihren entsprechenden konjugaten Pseudobasen wurde bereits wiederholt besprochen⁵⁾⁸⁾. Für die vorliegende Reihe von Kationen

⁶⁾ Das Absorptions-Spektrum dieser Kationen II(R₁, R₂) wurde an einer Lösung des Reduktionsproduktes der entsprechenden 4, 5-Benzotropone I(R₁, R₂) aufgenommen.

⁷⁾ *Corrigendum*: H. H. RENNARD, G. DiMODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 963 (1957). Benzotropylium-Kation (V). Lösungsmittel: Schwefelsäure 60-proz. 426 (3,25), 338 (3,54), 282 (4,74), 234 (4,30).

⁸⁾ DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 57, 414 (1958).

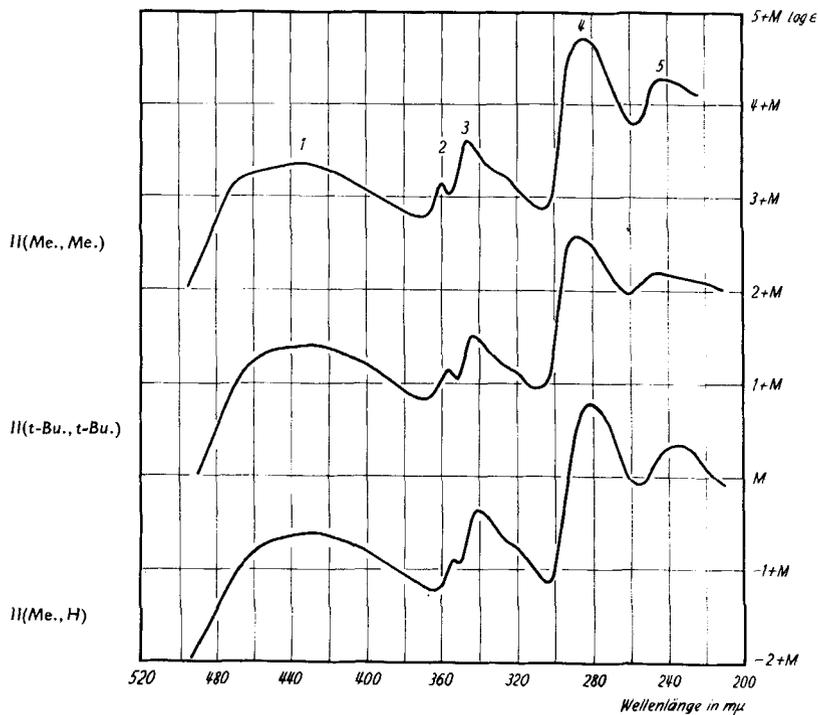


Fig. 1. Absorptions-Spektren der Kationen II(R₁, R₂)

Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure. Die Ordinaten sind gegeneinander wie folgt verschoben:

- II(Me., Me.) M = 0
- II(t-Bu., t-Bu.) M = 2
- II(Me., H) M = 4

Tabelle 3. Experimentell bestimmte «pK»-Werte der Kationen II(R₁, R₂)

Messmethodik siehe experimenteller Teil. Lösungsmittel: Eisessig

Kation II(R ₁ , R ₂)		Potential in -mV	«pK»	Δ«pK»
R ₁	R ₂			
H	H ⁵⁾		1,56	
Me.	H	404	1,90	0,34
Ät.	H	412	2,00	0,44
Pr.	H	422	2,13	0,57
Me.	Me.	421	2,11	0,55
Ät.	Ät.	437	2,32	0,76
Pr.	Pr.	441	2,37	0,81
Hx.	Hx.	426	2,17	0,61
i-Pr.	i-Pr.	432	2,26	0,70
t-Bu.	t-Bu.	370	1,45	-0,11
Indikatoren:				
p-Nitroanilin		334	0,99 ⁹⁾	
p-Aminoazobenzol		469	2,76 ⁹⁾	

⁹⁾ M. A. PAUL & F. A. LONG, Chem. Reviews 57, 1 (1957).

II(R_1, R_2) wurden die scheinbaren pK -Werte (hier als « pK » bezeichnet) aus Potentialen, die nach einer im experimentellen Teil beschriebenen Methode in Eisessig bestimmt wurden, durch lineare Interpolation zwischen den besten pK' -Werten⁹⁾ der Indikatoren *p*-Nitroanilin und *p*-Aminoazobenzol berechnet. Diese Grössen sind in der Tab. 3 zusammengefasst.

Diskussion der Resultate

Ohne auf den detaillierten, der nachstehenden Diskussion zugrunde liegenden elektronischen Mechanismus³⁾ näher einzugehen, sei hier kurz vermerkt, dass für die langwelligsten Absorptionsbanden nicht alternierender aromatischer π -Elektronensysteme von der LCAO-MO-Theorie die folgenden Regelmässigkeiten gefordert werden:

1. Die Absorptionsbande erleidet unter dem Einfluss eines vor allem induktiv wirkenden Substituenten Verschiebungen, deren Vorzeichen davon abhängt, ob der entsprechende $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit einer Zunahme oder einer Abnahme der π -Elektronendichte am substituierten Zentrum verbunden ist. Dabei gilt:

Vorzeichen ¹⁰⁾ der induktiven Wirkung des Substituenten	Änderung der π -Elektronendichte am substituierten Zentrum	
	Abnahme	Zunahme
- I (z. B. Alkyl)	bathochrom	hypsochrom
+ I (z. B. COOH)	hypsochrom	bathochrom

2. Die durch einzelne, induktiv wirkende Substituenten hervorgerufenen Verschiebungen verhalten sich bei mehrfacher Substitution in erster Näherung additiv.

Die PLATTNER'schen Verschiebungsregeln²⁾ sind das wohl bestbekannte Beispiel für das Zusammenwirken dieser Regelmässigkeiten.

Dass für das Benztropylium-Kation II(H, H) die entsprechend der Regel 1 voraussagbaren Verschiebungen und deren Vorzeichen sich experimentell bestätigen lassen, wurde bereits früher gezeigt⁵⁾.

Die Kationen II(R_1, R_2) tragen einen bzw. zwei Alkylsubstituenten in Stellungen (4 und 6), in denen diese Substituenten in Übereinstimmung mit der Theorie eine bathochrome Verschiebung $\Delta\lambda_{\max} > 0$ der langwelligsten Bande hervorrufen. Da es nicht möglich ist, in den relativ breiten Banden 1 (vgl. Fig. 1) die Stelle des $0 \rightarrow 0$ -Überganges festzulegen, wurden alle Verschiebungen auf das Maximum (λ_{\max}) der betreffenden Banden 1 bezogen¹¹⁾. Dies rechtfertigt sich zum Teil dadurch, dass unter dem Einfluss von Alkylsubstituenten die gesamte Bande, entlang der Skala der Wellenzahlen verschoben wird, ohne ihre Form wesentlich zu ändern. Demzufolge werden die gleichen Verschiebungen (in cm^{-1} ausgedrückt) auch dann erhalten,

¹⁰⁾ Vorzeichen entspricht der Konvention von M. J. S. DEWAR, *Electronic Theory of Organic Chemistry*.

¹¹⁾ Diese Verschiebungen sind anhand der Originalkurven (aufgenommen mittels eines BECKMAN-Spectrophotometers DK 1) bestimmt worden. Die Darstellung der Fig. 1 ($\log \epsilon$ gegen λ) verbreitert die gut ausgebildeten Maxima beträchtlich.

wenn die Lage der langwelligen Kante (z. B. auf der Höhe $\varepsilon = 2000$ gemessen) als charakterisierendes Merkmal der Bande 1 gewählt wird.

$$\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{II}(\text{R}_1, \text{R}_2)) - \lambda_{\max}(\text{II}(\text{H}, \text{H}))$$

Die beobachteten Verschiebungen $\Delta\lambda_{\max}$ sind für die Kationen $\text{II}(\text{R}_1, \text{R}_2)$ und analog für die Benzotropone $\text{I}(\text{R}_1, \text{R}_2)$ in Tab. 4 zusammengestellt. Ausserdem sind die durchschnittlichen Verschiebungen $\overline{\Delta\lambda}_{\max}$ der ersteren in Fig. 2 graphisch dargestellt worden.

Tabelle 4. Verschiebungen $\Delta\lambda_{\max}$ der Bande 1 der Kationen $\text{II}(\text{R}_1, \text{R}_2)$

S = gemessen in Schwefelsäure, 60-proz.,

A = gemessen in Ameisensäure, ca. 96-proz.,

D = Durchschnittswert $\overline{\Delta\lambda}_{\max}$. Die für die Benzotropone $\text{I}(\text{R}_1, \text{R}_2)$ angegebenen Verschiebungen sind die Durchschnitte der für die Maxima 1 und 2 der langwelligsten Bande in Cyclohexan und in Feinsprit gemessenen Verschiebungen $\overline{\Delta\lambda}_{\max}$. Alle Werte in $m\mu$.

Substituenten		$\Delta\lambda_{\max}$ von:			
R_1	R_2	II(R_1, R_2)			I(R_1, R_2)
		S	A	D	
Me.	H	6	5	5,5	5,5
Ät.	H	5	5	5	5,8
Me.	Me.	9	8; 9	8,7	9,6
Ät.	Ät.	8	9	8,5	9,3
Pr.	Pr.	8	8	8	10,1
Hx.	Hx.	9	9	9	10,1
i-Pr.	i-Pr.	9	9	9	7,4
t-Bu.	t-Bu.	6	5	5,5	-5,9

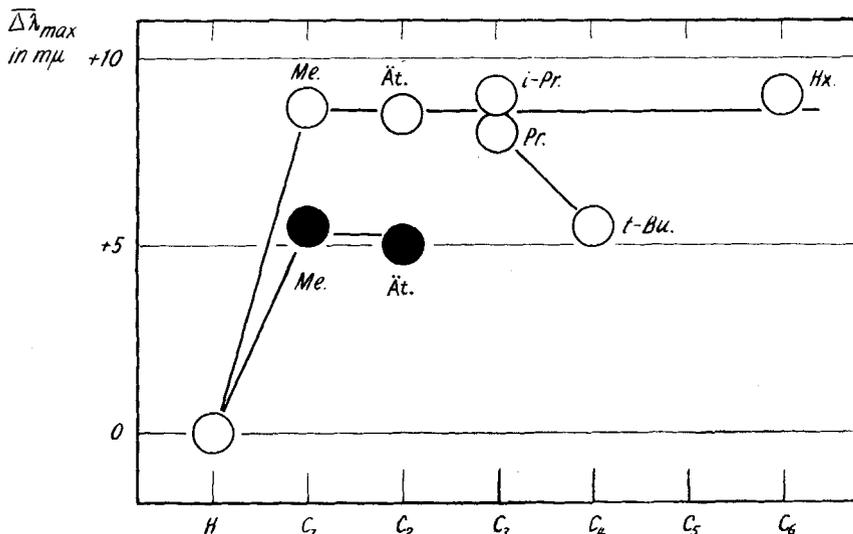


Fig. 2. Abhängigkeit der durchschnittlichen Verschiebungen $\overline{\Delta\lambda}_{\max}$ der Bande 1 der Kationen $\text{II}(\text{R}_1, \text{R}_2)$, gemessen in 60-proz. Schwefelsäure und ca. 96-proz. Ameisensäure

Es bedeuten: volle Kreise (●) Verbindungen $\text{II}(\text{R}_1, \text{H})$ mit $\text{R}_1 = \text{Alkyl}$;
leere Kreise (○) Verbindungen $\text{II}(\text{R}_1, \text{R}_2)$ mit $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Alkyl}$

Wie Tab. 4 und Fig. 2 zeigen, bewirkt eine Methyl- oder Äthylgruppe in Stellung 4 des Benzotropylium-Kations eine mittlere bathochrome Verschiebung von $+5\text{ m}\mu$, während zwei Alkylgruppen (mit Ausnahme der tert. Butylgruppen) eine solche von $+9\text{ m}\mu$, also grössenordnungsmässig das Doppelte bewirken. Innerhalb der Fehlergrenzen sind diese Verschiebungen von der Grösse der Gruppen und von ihrem Verzweigungsgrad unabhängig.

Die tert. Butylgruppe bewirkt eine deutlich kleinere Verschiebung (ca. $+3\text{ m}\mu$), deren geringe Grösse in Anlehnung an die bei den Benzotroponen gemachten Erfahrungen⁴⁾ als die Folge einer sterisch bedingten Einschränkung der Koplanarität des Benzotropylium-Systems gedeutet werden kann. Dieser sterische Effekt tritt, wie in einer der vorhergehenden Abhandlungen dieser Reihe gezeigt werden konnte⁴⁾, bei dem entsprechenden Benzotropon I(t-Bu., t-Bu.) viel deutlicher auf (die Verschiebung relativ zu I(H,H) ist dort sogar hypsochrom), da die Wechselwirkung mit dem wesentlich mehr Raum beanspruchenden Carbonylsauerstoff (insbesondere mit dessen einsamen Elektronenpaaren) eine stärkere Verbiegung der Molekel zur Folge haben muss.

Es sei erwähnt, dass eine Zunahme der induktiven Wirkung in der Reihe Me. < Ät. < i-Pr. < t-Bu. (bei Abwesenheit sterischer Einflüsse) eine entsprechende Zunahme der bathochromen Verschiebung bewirken würde. Dass dieses induktiv bedingte Anwachsen der bathochromen Verschiebung durch eine zu postulierende Abnahme in der Breitschaft zur Hyperkonjugation in der Reihe Me. > Ät. > i-Pr. > t-Bu. gerade kompensiert werden könnte, ist – insbesondere im Zusammenhang mit den an Azulenen gemachten Erfahrungen – wenig wahrscheinlich.

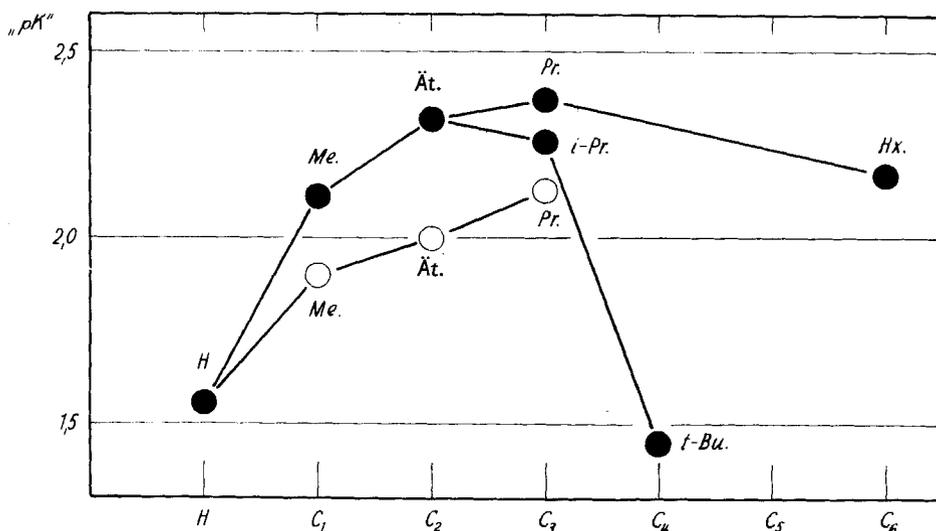


Fig. 3. Abhängigkeit der «pK»-Werte der Kationen II(R_1, R_2) von Grösse und Typus der Alkylsubstituenten R_1 und R_2

Es bedeuten: volle Kreise (●) Kationen II(R_1, R_2), $R_1 = R_2 = \text{Alkyl}$;
leere Kreise (○) Kationen II(R_1, H) mit $R_1 = \text{Alkyl}$

Die vorliegenden Versuchsergebnisse scheinen uns innerhalb der relativ weitgesteckten Fehlergrenzen mit der sich aus andern Ergebnissen²⁾ aufdrängenden Annahme, dass die spektroskopisch beobachtbare, induktive Wirkung von Alkylgruppen von deren Grösse und Verzweigungsgrad unabhängig ist, in Übereinstimmung zu stehen.

Dass diese spektroskopisch beobachtbare induktive Wirkung nicht mit jenem globalen «induktiven Effekt» von Alkylgruppen zu identifizieren ist, der innerhalb der qualitativen Elektronentheorien für alkylsubstitutionsbedingte Änderungen in der Lage von Gleichgewichten oder für Änderungen von Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten verantwortlich gemacht wird, geht z. B. aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der «pK»-Werte der LEWIS-Säuren II(R₁, R₂) von Zahl und Art der Alkylsubstituenten R₁ und R₂ hervor (siehe Fig. 3). Die dort deutlich ersichtliche Abhängigkeit der scheinbaren «pK»-Werte von Zahl und Typus der substituierenden Alkylgruppen entspricht (mit Ausnahme der relativ voluminösen Hx.-Gruppen, der verzweigten Gruppen i-Pr. und vor allem t-Bu.) der Erwartung, Das deutliche Abfallen der «pK»-Werte von II(Hx., Hx.), II(i-Pr., i-Pr.) und II(t-Bu., t-Bu.) ist wahrscheinlich auf eine sterische Hinderung der Solvataion dieser Kationen zurückzuführen.

Experimentelles¹²⁾. – *Darstellung der Benzotropylium-Kationen II(R₁, R₂).* Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Kationen II(R₁, R₂) bzw. deren Perchlorate wurden im wesentlichen nach einer bereits früher beschriebenen Methode⁵⁾⁸⁾ aus den entsprechenden Benzotroponen I(R₁, R₂) hergestellt. Die Verbindungen I(R₁, R₂) wurden in ätherischer Lösung bei –5° mittels Lithiumaluminiumhydrid zur Pseudobase reduziert. Der quantitative Verlauf der Reduktion wurde durch die Aufnahme der UV.-Absorptions-Spektren des Reaktionsproduktes (Lösungsmittel: Feinsprit) und der Infrarotspektren kontrolliert.

100 bis 500 mg des rohen Reduktionsproduktes wurden in 1 bis 5 ml Äther gelöst, dann wurde Perchlorsäure (60-proz.) tropfenweise zugesetzt, wobei sich die Lösung zunächst augenblicklich zeisiggelb färbte und grün-blau fluoreszierte. In der Reihe der 4,6-Dialkyl-benzotropylium-Kationen II(R₁, R₂) fällt das Perchlorat teilweise bereits während der Zugabe der Perchlorsäure zur ätherischen Lösung flockig aus. Durch Hinzufügen von Eisessig (2 bis 10 ml) kann ein weiterer Anteil des Perchlorates zur Auskristallisation gebracht werden. Die Perchlorate wurden anschliessend zwei- bis dreimal aus Eisessig umkristallisiert, wobei streng darauf geachtet wurde, dass die Temperatur der Lösung 50° nicht überschritt. Die nadeligen oder blättchenförmigen Kristalle wurden im Hochvakuum (0,05 bis 0,01 Torr) bei 50° 1 bis 3 Tage getrocknet.

Von den 4-Alkyl-benzotropylium-Kationen II(R₁, H) konnten Perchlorate nur von II(Me., H) und II(Ät., H) erhalten werden. Kristallisationsfähigkeit und Stabilität des Perchlorates nehmen in der Reihenfolge II(R, R) → II(Me., H) → II(Ät., H) stark ab, so dass erwartungsgemäss vom Kation II(Pr., H) kein kristallines Perchlorat mehr isoliert werden konnte, da die wenigen sich bildenden Kristalle an der Luft momentan zerflossen. Es sei bemerkt, dass die Perchlorate von II(Me., H) und II(Ät., H) bei höchstens 30–35° umkristallisiert wurden und sich bereits bei der Trocknung am Hochvakuum nach orange bzw. grünlich verfärbten.

Keine der untersuchten Verbindungen weist einen definitiven Smp. auf. Bei ca. 140° beginnen sich die Kristalle braun zu färben und zwischen 160° und 200° unscharf zu schmelzen.

Zur Analyse wurden die Verbindungen, wie oben angegeben, aus Eisessig umkristallisiert, im Hochvakuum getrocknet und bis zum Zeitpunkt der Analyse im Hochvakuum eingeschmolzen bei tiefer Temperatur aufbewahrt. Die Analysenergebnisse sind in der Tab. 5 zusammengefasst.

Basizitätsmessungen. 3,5 · 10⁻⁸ g-Mol Reduktionsrohprodukt (Pseudobase) wurden in 1 ml Eisessig (0,5 Gew.-Proz. Wasser) gelöst und bei 25° unter Verwendung der früher beschriebenen

¹²⁾ Die Smp. wurden unter dem Smp.-Mikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. – Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

Glas/Kalomelektroden-Messkette¹³⁾ in Stickstoffatmosphäre mit 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig mittels einer automatischen Mikrobürette¹⁴⁾ mikrotitriert. Zur Herstellung der Glaselektrode¹³⁾ fand ein Elektrodenglas der Firma METROHM AG., Herisau (H-Glas), Verwendung¹⁵⁾. Die Potentialmessung erfolgte mit einem pH-Messgerät, Typ 7666, der Firma LEEDS & NORTHRUP Co., Philadelphia, und die Registrierung der Titrationskurve mit einem Linienschreiber derselben Firma. Die Titrationsgeschwindigkeit betrug rund $1,5 \cdot 10^{-7}$ g-Äquiv. pro Min. Zwischen jeder zweiten bzw. dritten Messung erfolgte eine Eichung der Messkette mit 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig. Die Potentiale in Tab. 3 entsprechen denjenigen Potentialen, die jeweils relativ zu diesem arbiträren Bezugspunkt an den zur Hälfte neutralisierten Proben gemessen wurden. Zwischen den Messungen wurde die Elektrode mit Eisessig gespült. Als Brückenflüssigkeit zur Verbindung der ges. Kalomelektrode mit dem Messgut fand Eisessig, gesättigt an Lithiumchlorid, Verwendung.

Tabelle 5. *Analysen der untersuchten Benzotropyliumperchlorate*

Verbindung: Perchlorat des Kations	Brutto- formel	C%		H%	
		Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
II(Me., Me.) . . .	$C_{13}H_{13}O_4Cl$	58,11	4,88	57,85	4,84
II(Ät., Ät.) . . .	$C_{15}H_{17}O_4Cl$	60,71	5,78	60,30	6,38
II(Pr., Pr.) . . .	$C_{17}H_{21}O_4Cl$	62,86	6,52	62,41	6,44
II(Hx., Hx.) . . .	$C_{23}H_{33}O_4Cl$	67,38	8,36	66,70	8,33
II(i-Pr., i-Pr.) . . .	$C_{17}H_{21}O_4Cl$	62,86	6,52	62,77	6,59
II(t-Bu., t-Bu.) . . .	$C_{19}H_{25}O_4Cl$	64,67	7,14	63,99	7,17
II(Me., H)	$C_{12}H_{11}O_4Cl$	56,59	5,35	56,11	5,01
II(Ät., H)	$C_{13}H_{13}O_4Cl$	58,11	4,88	57,03	5,14

Materialien. Eisessig (Handelsprodukt) wurde über Chromtrioxyd destilliert. Die Ermittlung des Wassergehaltes erfolgte durch Bestimmung der Smp.-Erniedrigung, die Wasser in reinem Eisessig verursacht¹⁶⁾. p-Nitroanilin und p-Aminoazobenzol wurden mehrmals aus Methanol/Wasser umkristallisiert und bei 10^{-3} Torr sublimiert.

0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig wurde durch Mischen einer abgewogenen Menge ca. 60-proz. Perchlorsäure (MERCK *p.a.*) mit absolutem Eisessig unter guter Kühlung erhalten.

SUMMARY

The dependance of the position of the long wave UV absorption band and of the apparent «pK», in acetic acid, of 4-alkyl- and 4,6-dialkyl-benzotropylium cations has been determined as a function of the size and the degree of branching of the substituting alkyl groups.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹³⁾ W. SIMON, *Chimia* **10**, 286 (1956).

¹⁴⁾ W. SIMON, *Helv.* **39**, 883 (1956).

¹⁵⁾ S. WOLF, *Metrohm-Bulletin* **1**, No. 9, 130 (1957); W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* **41**, 2308 (1958).

¹⁶⁾ K. J. P. ORTON & A. E. BRADFIELD, *J. chem. Soc.* **1927**, 983.