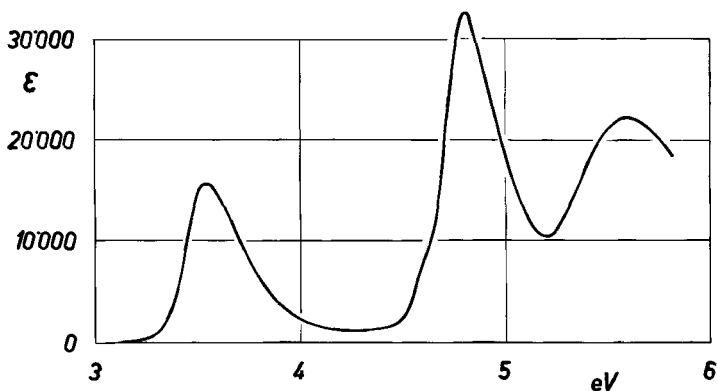
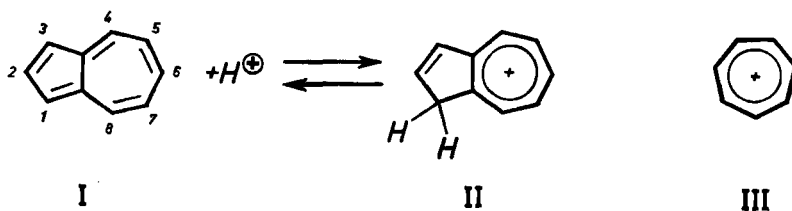


297. Die Elektronenspektren des Azulenium- und des Heptalenium-Kations

von W. Meier, Doris Meuche und E. Heilbronner

(31. VII. 62)

Löst man Azulen (I) in einem Medium genügend hoher Protonenaktivität, so bildet sich durch Protonierung in Stellung 1 (bzw. 3) die konjugate Säure von I, das Azulenium-Kation II¹⁾. Das diesem Teilchen zukommende Spektrum ist für Medien unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten (DK) in Fig. 1 dargestellt.



Medium	DK	$m\mu$	cm^1	eV	ϵ	$\log \epsilon$
60% H_2SO_4	~85	352	28400	3,52	15800	4,20
		259	38600	4,79	32300	4,51
HCOOH	58	350	28600	3,54	12800	4,11
		259	38600	4,79	24800	4,39
CF_3COOH	8,2	349	28700	3,55	14600	4,16
		258	38800	4,81	18300	4,26

Fig. 1. Absorptionsspektrum des Azulenium-Kations II. (Fig.: in 60-proz. H_2SO_4).

¹⁾ PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* 35, 1036 (1952) [vgl. auch PL. A. PLATTNER, *Chimia* 4, 260 (1950)].

Die Struktur von II, die zunächst auf Grund des Vergleichs der spektroskopischen mit den MO-theoretischen Daten postuliert worden war²⁾ und die auch mit dem Verlauf der elektrophilen Substitutionsreaktionen am Azulen im Einklang steht³⁾, konnte durch die Kernresonanzspektren sowohl von II als auch einiger seiner Alkyl-derivate eindeutig bewiesen werden⁴⁾. Es ist die Struktur des Cyclopentadienocycloheptatrienylium-Kations, d. h. eines vinylogenen Tropylium-Kations⁶⁾ III.

Neben dem spektroskopischen Verhalten – die Protonierung von I ist vom Verlust der langwelligen Absorption bei $600\text{ m}\mu$ und somit vom Verschwinden der charakteristischen blauen Farbe dieser Verbindung begleitet⁶⁾ – vermag die Formulierung II der konjugierten Säure auch die auffallend hohe Basizität^{6) 7)} von I zu erklären: Die Umordnung der π -Elektronenhülle beim Übergang von I nach II ist nämlich von einer vergleichsweise wesentlich kleineren Einbusse an π -Elektronenenergie begleitet als die Bildung der Protonenkomplexe anderer aromatischer Systeme⁸⁾. Dies beruht letzten Endes auf der energetisch günstigen Ausbildung eines Elektronensextetts im Tropyliumteil von II.

Ein einfaches LCAO-MO Modell in HÜCKEL'scher Näherung⁹⁾ liefert für das Kation II sowohl bei Vernachlässigung²⁾ als auch unter Einschluss¹⁰⁾ einer eventuellen Hyperkonjugation über die 1-ständige Methylengruppe neben der bereits erwähnten qualitativen Erklärung für die beträchtliche hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande¹¹⁾ zwei Ergebnisse, die für die vorliegende Arbeit wegweisend sind:

a) Aus den Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ lässt sich auf die deutliche Lokalisierung einer Doppelbindung zwischen den Zentren C(2) und C(3)¹²⁾ sowie auf die Ausbildung

²⁾ E. HEILBRONNER & M. SIMONETTA, *Helv.* **35**, 1049 (1952).

³⁾ A. G. ANDERSON JR. & J. A. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3824 (1950); A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *ibid.* **75**, 4980 (1953). (Vgl. auch das Übersichtsreferat: W. KELLER-SCHIERLEIN & E. HEILBRONNER, *Pathways to Azulenes*, in: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds* (D. GINSBURG, Edit.), New York-London 1959, Seite 277.)

⁴⁾ H. M. FREY, *J. chem. Physics* **25**, 600 (1956); S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 997 (1960), DORIS MEUCHE, B. B. MOLLOY, D. H. REID, L. M. JACKMAN & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Arbeiten.

⁵⁾ W. v. E. DOERING & L. H. KNOX, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).

⁶⁾ Erstmals beobachtet von: A. E. SHERNDAL, *J. Amer. chem. Soc.* **37**, 167, 1537 (1915). Vgl. auch Fussnote 1).

⁷⁾ a) PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* **32**, 574 (1949). – b) E. HEILBRONNER, *Azulenes*, in: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds* (D. GINSBURG, Edit.), New York-London 1959, Seite 171.

⁸⁾ V. GOLD & F.-L. TYE, *J. chem. Soc.* **1952**, 2172, 2181, 2184; J. P. COLPA, C. MACLEAN & E. L. MACKOR, *Tetrahedron*, in Vorbereitung.

⁹⁾ E. HÜCKEL, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.

¹⁰⁾ E. L. MACKOR, persönliche Mitteilung. (Diese Resultate, die sich nur unwesentlich von denen der Figur 2 unterscheiden, sind in der Zusammenfassung ^{7b)} angegeben.)

¹¹⁾ Die quantitative Voraussage der zu erwartenden hypsochromen Verschiebung ist weniger befriedigend. Für den längstwelligen Übergang des Azulens findet man $\Delta E(\text{I}) = 0,877\beta$, für jenen des Azulenium-Kations $\Delta E(\text{II}) = 1,145\beta$. Das Verhältnis beträgt $\Delta E(\text{II})/\Delta E(\text{I}) = 1,31$, während das beobachtete Verhältnis $\lambda_{\text{max}}(\text{I})/\lambda_{\text{max}}(\text{II}) = 580\text{ m}\mu/351\text{ m}\mu = 1,59$ beträgt. Es wird also eine zu kleine Verschiebung vorausgesagt, wohl auch deshalb, weil die einfache MO-Rechnung dem entsprechend $p_{3,10}$ deutlich geschwächten $\beta_{3,10}$ -Wert keine Rechnung trägt.

¹²⁾ Zum Vergleich: Styrol, $p_{\alpha\beta}$ (Vinylgruppe) = 0,911; Butadien, $p_{1,2} = 0,894$; Phenanthren, $p_{9,10} = 0,774$.

eines ziemlich regelmässig durchkonjugierten Tropyliumkerns im Siebenring schliessen (vgl. Fig. 2)¹³. Auch die durch die π -Elektronendichten q_μ gekennzeichnete Ladungsverteilung entspricht diesem Bild, indem die Dichten an den Zentren C(2) und C(3) ungefähr $q_2 \approx q_3 \approx 1$ und auf den Zentren C(4) bis C(10) des Siebenrings $q_4 \approx q_5 \approx \dots \approx q_{10} \approx 6/7$ betragen. Diese beiden in sich geschlossenen Einheiten (Doppelbindung und Tropyliumkern) sind im Grundzustand, entsprechend dem erwähnten Modell, durch eine Bindung niedriger Doppelbindungsordnung ($p_{3,10} = 0,430$) locker gekoppelt¹⁴).

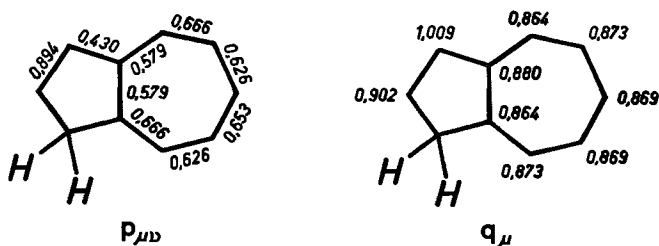


Fig. 2. Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ und π -Elektronendichten q_μ des Azulenium-Kations II

b) Innerhalb des von uns gewählten HÜCKEL-Modells für II entspricht der längstwellige Übergang – der mit der Bande bei 350 $m\mu$ zu identifizieren wäre (vgl. Fig. 1) – der Promotion eines Elektrons aus dem obersten, besetzten, bindenden MO ψ_4 in das unterste unbesetzte, antibindende MO ψ_5 ²). Ein Blick auf die damit verknüpfte Änderung Δq_μ der π -Elektronendichten q_μ zeigt, dass dabei ca. $1/3$ Elektron aus der 2,3-ständigen Doppelbindung in den Tropyliumkern transferiert wird (siehe Fig. 3). Somit wäre die längstwellige Absorptionsbande als Ladungstransferbande zu klassifizieren¹⁵).

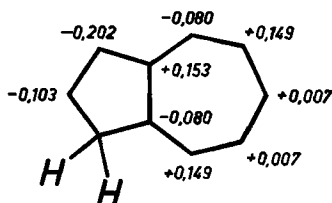


Fig. 3. Änderungen Δq_μ der π -Elektronendichte bei der Promotion eines Elektrons aus dem obersten bindenden MO ψ_4 in das unterste antibindende MO ψ_5 des Azulenium-Kations II, berechnet auf Grund eines HÜCKEL-Modells

Die unter a) und b) angegebenen Resultate deuten darauf hin, dass sowohl für das Azulenium-Kation II und für seine Benzologen als auch für das Heptalenium-Kation V¹⁶), welches sich analog dem Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ aus dem Heptalen¹⁷) IV durch Protonierung in Stellung 1 bildet, ein von LONGUET-HIGGINS & MURRELL¹⁸) vorgeschlagenes Modell adäquat ist, das sich speziell für locker gekoppelte π -Elek-

¹³) Zum Vergleich: Benzol, $p_{1,2} = 0,667$; Tropylium-Kation, $p_{1,2} = 0,642$.

¹⁴) Zum Vergleich: Styrol, $p_{1,\alpha} = 0,406$; Butadien, $p_{2,3} = 0,447$; Phenanthren, $p_{10,11} = 0,506$.

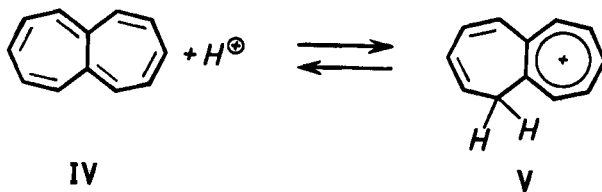
¹⁵) J. N. MURRELL, Quart. Rev. 15, 191 (1961).

¹⁶) H. J. DAUBEN JR. & D. J. BERTELLI, J. Amer. chem. Soc. 83, 4657 (1961).

¹⁷) H. J. DAUBEN JR. & D. J. BERTELLI, J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961).

¹⁸) H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. phys. Soc. [A] 48, 601 (1955).

tronensysteme eignet. In Anbetracht der Tatsache, dass man bei Benützung dieses Modells das interessierende System aus bekannten Molekeln zusammensetzt, kann dieses Vorgehen sinngemäss als ein «Molecules in Molecules»-Verfahren bezeichnet werden (siehe weiter unten).



In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie weit die in den Spektren der Kationen II, V und der Benzazulenium-Kationen beobachteten Banden bestimmten Zuständen zugeordnet und in ihrer Lage vorausberechnet werden können, wenn man sich dieses verfeinerten, die Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigenden Modells bedient.

A. Das Spektrum des Azulenium-Kations (II)

a) *Das theoretische Modell.* Gestützt auf die in der Einleitung erwähnten Ergebnisse des HÜCKEL-Modells von II und in Anlehnung an die von DEWAR & SCHMEISING¹⁹⁾ postulierte Annahme des Fehlens jeglicher Konjugation im Grundzustand zwischen solch locker gekoppelten Systemen, wie sie die Doppelbindung C(2) = C(3) und der Tropyliumkern in II darstellen, verwenden wir das zitierte Modell von LONGUET-HIGGINS & MURRELL¹⁸⁾, das diesen Voraussetzungen weitgehend entspricht. In ihm werden die elektronisch angeregten Zustände des π -Elektronensystems durch Linearkombinationen Ψ_j aus den lokal angeregten Zuständen A_r der Teilsysteme (hier der Doppelbindung und des Tropyliumkerns) und aus Transferzuständen T_s (in denen ein Elektron aus einem bindenden MO des einen Teilsystems in ein antibindendes MO des anderen Teilsystems transferiert wird) beschrieben.

Den Ausgangspunkt bilden die beiden obersten bindenden MO's ψ_1 und ψ_2 und die beiden untersten, antibindenden MO's ψ_{-1} und ψ_{-2} des Tropylium-Kations III (vgl. Fig. 4) sowie die beiden MO's θ_1 und θ_{-1} der Doppelbindung²⁰⁾:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0,418 (\phi_2 - \phi_7) + 0,521 (\phi_3 - \phi_6) + 0,232 (\phi_4 - \phi_5), \\ \psi_2 &= 0,535 (\phi_1) + 0,333 (\phi_2 + \phi_7) - 0,119 (\phi_3 + \phi_6) - 0,482 (\phi_4 + \phi_5), \\ \psi_{-1} &= -0,521 (\phi_2 - \phi_7) + 0,232 (\phi_3 - \phi_6) + 0,418 (\phi_4 - \phi_5), \\ \psi_{-2} &= 0,535 (\phi_1) - 0,119 (\phi_2 + \phi_7) - 0,482 (\phi_3 + \phi_6) + 0,333 (\phi_4 + \phi_5), \\ \theta_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vartheta_1 + \vartheta_2), \\ \theta_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vartheta_1 - \vartheta_2).\end{aligned}$$

¹⁹⁾ M. J. S. DEWAR & H. N. SCHMEISING, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959).

²⁰⁾ Aus Symmetriegründen stellen die genannten HÜCKEL-MO's auch gerade noch die SCF-MO's dar, auf denen die Methode «Molecules in Molecules» eigentlich aufgebaut ist. Weiter unten werden allerdings auch MO's Verwendung finden, die nicht «self consistent» sind.

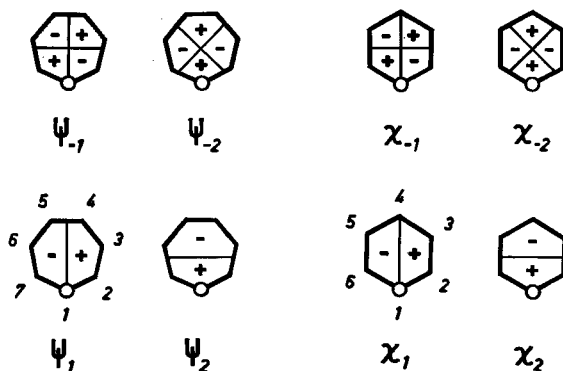


Fig. 4. Schematische Darstellung der HÜCKEL-MO's des Tropyliumkerns und des Benzolkerns
Das Zeichen O markiert die Stelle, an der die koppelnde Bindung angreift

Bezüglich der so festgelegten LCAO-MO's ψ_j und Θ_j können die lokal angeregten Zustände Λ_r des Tropyliumkerns und der Doppelbindung im gekoppelten System II sowie die Transferzustände T_s formuliert werden, wobei die Konvention gelten soll, dass relativ zum Grundzustand

$$\Gamma_0 = \|\psi_a \bar{\psi}_a \psi_b \bar{\psi}_b \dots \psi_f \bar{\psi}_f \dots \psi_n \bar{\psi}_n\|$$

der Abkürzung $\psi_i^{-1} \psi_i$ die folgende Bedeutung zukommt:

$$\psi_i^{-1} \psi_i \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \|\psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_f \bar{\psi}_f \dots \psi_n \bar{\psi}_n\| + \|\psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_i \bar{\psi}_i \dots \psi_n \bar{\psi}_n\| \}.$$

(Die Normierung der Determinanten ist nicht explizit angegeben.)

Die sich ergebende Definition der lokal angeregten Zustände und der Transferzustände lautet:

$$\begin{aligned} \Lambda_E &= \Theta_1^{-1} \Theta_{-1}, \\ \Lambda_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-2} - \psi_2^{-1} \psi_{-1}) = \Lambda(^1L_b), \\ \Lambda_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-1} + \psi_2^{-1} \psi_{-2}) = \Lambda(^1L_a), \\ \Lambda_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-2} + \psi_2^{-1} \psi_{-1}) = \Lambda(^1B_b), \\ \Lambda_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{-1} \psi_{-1} - \psi_2^{-1} \psi_{-2}) = \Lambda(^1B_a), \\ T_1 &= \Theta_1^{-1} \psi_{-1}, \\ T_2 &= \Theta_1^{-1} \psi_{-2}. \end{aligned}$$

Das eigentliche Modell besteht nun in der Linearkombination

$$\Psi = l_1 \Lambda_1 + l_2 \Lambda_2 + l_3 \Lambda_3 + l_4 \Lambda_4 + l_E \Lambda_E + t_1 T_1 + t_2 T_2,$$

welche die Matrixelemente des entsprechenden Variationsproblems relativ zum Mehrelektronen-HAMILTON-Operator \mathfrak{H} des gesamten π -Elektronensystems festlegt. Diese Elemente wurden wie folgt berechnet, wobei als Referenzwert die Energie des Grundzustandes Γ_0 dient, welche Null gesetzt wurde.

Elemente der Hauptdiagonalen

1) Die Energien $E(A_r) = \langle A_r | \mathfrak{H} | A_r \rangle$ der reinen lokal angeregten Zustände A_r wurden den bekannten Spektren des Tropylium-Kations III^b)²¹⁾ und des Äthylens bzw. alkylsubstituierter Äthylene²²⁾ entnommen.

Tropylium-Kation

Zustände	Zuordnung nach PLATT ²³⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(A_r)$ in eV	ϵ	$f^{24)}$
A_1	1L_b	274	36500	4,53	4500	0,07
A_2	1L_a					
A_3	1B_b	217	46100	5,72	41000	0,80
A_4	1B_a					

«Äthylen»²²⁾

Zustand	Zuordnung nach PLATT ²³⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(A_E)$ in eV	ϵ	$f^{24)}$
A_E	1B	180	56000	6,94	10000	0,30

2) Die Energien der reinen Transferzustände lassen sich nach einem Vorschlag von MURRELL¹⁵⁾)²⁵⁾ im allgemeinen so berechnen, dass man die Differenz zwischen der Ionisierungsenergie des Elektronendonators \mathfrak{D} (in unserem Fall die Doppelbindung) und der Elektronenaffinität des Akzeptors \mathfrak{A} (hier der Tropyliumkern) um die bei der Ladungstrennung auftretende COULOMB-Energie C korrigiert:

$$\langle T_s | \mathfrak{H} | T_s \rangle = I_{\mathfrak{D}} - A_{\mathfrak{A}} + C.$$

Im vorliegenden Fall des Azulonium-Kations (und damit auch der anderen in dieser Arbeit behandelten Kationen) fällt nun der COULOMB-Term C weg, da bei einem Transfer entsprechend $\Theta_1^{-1} \psi_{-1}$ und $\Theta_1^{-1} \psi_{-2}$ keine Ladungstrennung, sondern nur eine Ladungsverlagerung auftritt. Auch werden damit die Energien der beiden Transferzustände T_1 und T_2 gleich, indem die unterschiedliche Verteilung des transferierten Elektrons entsprechend ψ_{-1}^2 und ψ_{-2}^2 keinen Einfluss auf die Energie hat. Somit bleibt als einzige Unbekannte die Elektronenaffinität A_{T_r} des Tropyliumkerns, die als freier Parameter in die Rechnung eingeht und anhand der längstwelligsten Transferbande des Kations II geeicht werden muss.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Transfer in umgekehrter Richtung (d. h. der Transfer eines Elektrons aus dem Tropyliumkern in die Doppelbindung) kaum zu berücksichtigen ist, da die notwendige Energie zur Ausbildung eines doppelt

²¹⁾ G. NAVILLE, H. R. STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* **43**, 1221 (1960).

²²⁾ Gemittelte Werte aus den Daten für Äthylen, 1-Octen, 2-Octen (*cis*) und 2-Octen (*trans*): J. R. PLATT, H. B. KLEVENS & W. C. PRICE, *J. chem. Physics* **17**, 466 (1949).

²³⁾ J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949); H. B. KLEVENS & J. R. PLATT, *ibid.* **17**, 470 (1949).

²⁴⁾ $f = \text{Oszillatorstärke} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$.

²⁵⁾ J. N. MURRELL, *Proc. physic. Soc. [A]* **68**, 969 (1955).

positiv geladenen Tropyliumkerns und einer negativen Doppelbindung einen unverhältnismässig hohen Wert annimmt.

Kreuzterme

1) Kreuzterme zwischen den lokal angeregten Zuständen Λ_r des gleichen Teilsystems sind Null. Die Kreuzterme zwischen einem lokal angeregten Zustand $\psi_a^{-1} \psi_b$ des einen Systems und jenem, $\psi_c^{-1} \psi_d$, des anderen Systems berechnen sich auf Grund der Formel¹⁸⁾

$$2 \langle \psi_a(1) \psi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_c(2) \psi_d(2) \rangle = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{a\mu} c_{b\mu} c_{c\nu} c_{d\nu} \langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle.$$

Die Integrale $\langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle$ der rechten Seite wurden in der von POPLÉ vorgeschlagenen Näherung²⁶⁾ bestimmt,

$$\langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle = R_{\mu\nu}^{-1},$$

wobei die $R_{\mu\nu}$ die interatomaren Abstände zwischen den AO's μ und ν in Atom-einheiten bedeuten. Die so erhaltenen Wechselwirkungs-Terme sind wahrscheinlich etwas zu gross, doch hat es sich erwiesen, dass dadurch keine wesentliche Einbusse in der erzielbaren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in Kauf genommen werden muss.

Zur Berechnung der $R_{\mu\nu}$ müssen bestimmte Annahmen über die Geometrie des Systems II gemacht werden. Es wurde vorausgesetzt, dass sämtliche C-Atome des Azulenium-Kations in einer Ebene liegen. Allen Bindungen wurde die feste Bindungslänge $r = 1,40 \text{ \AA}$ zugeordnet. Ausserdem wurde angenommen, dass sowohl der Siebenring als auch der Fünfring von II regelmässig sind.

2) Die Kreuzterme zwischen Transferzuständen $\psi_a^{-1} \psi_c$ bzw. $\psi_d^{-1} \psi_b$ und dem lokal angeregten Zustand $\psi_a^{-1} \psi_b$ sind durch die folgenden Formeln definiert¹⁸⁾

$$\begin{aligned} \langle \psi_a^{-1} \psi_b | H^c | \psi_a^{-1} \psi_c \rangle &= + \beta c_{b\varrho} c_{c\sigma}, \\ \langle \psi_a^{-1} \psi_b | H^c | \psi_d^{-1} \psi_b \rangle &= - \beta c_{a\varrho} c_{d\sigma}, \end{aligned}$$

wobei die $c_{j\mu}$ die Koeffizienten der betreffenden LCAO-MO's bedeuten und ϱ und σ die Laufzahlen der Zentren zwischen denen die koppelnde Bindung liegt. (Im vorliegenden Fall ist ϱ das Zentrum 1 des Tropyliumkerns, σ das daran gebundene Zentrum der Doppelbindung.) Der β -Wert ist derjenige, der dieser Bindung zwischen den Zentren C(3) und C(10) zukommt. Für eine Bindung mit einer Doppelbindungsordnung von ca. 0,43 (wie sie auch in anderen locker gekoppelten Systemen, z. B. im Butadien oder im Styrol vorliegt) beträgt er nach den Berechnungen von PARISER & PARR²⁷⁾ $\beta = -1,68 \text{ eV}$. Es lässt sich leicht zeigen – was im vorliegenden Fall durch numerische Experimente bestätigt werden konnte –, dass kleinere Abweichungen von diesem Wert keinen signifikanten Einfluss auf die Resultate haben (siehe weiter unten).

3) Eine Berechnung der Kreuzterme zwischen den Transferzuständen zeigt, dass sie alle unterhalb 0,1 eV liegen und somit ohne wesentliche Verfälschung der Resultate vernachlässigt werden können. Die gleiche Vereinfachung ergab sich auch bei allen anderen in dieser Arbeit zitierten Berechnungen.

²⁶⁾ J. A. POPLÉ, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953); *Proc. phys. Soc. [A]* **68**, 81 (1955).

²⁷⁾ R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **27**, 767 (1953).

Die auf die skizzierte Weise erhaltene Matrix der Ordnung 7×7 wurde für eine Reihe von expliziten Werten die der Energie der entarteten Transferzustände T_1 und T_2 zugeordnet wurden ($E(T_1) = E(T_2) = 3,5$ bis $4,5$ eV) auf einer IBM-1620 Rechananlage diagonalisiert. Ausserdem wurde der Einfluss des Kopplungsparameters β auf die Lage der Energierterme untersucht, indem β im Intervall $-1,5$ bis $-2,5$ eV variiert wurde. Sämtliche in den folgenden Tabellen zitierten Resultate beziehen sich aber, wie erwähnt, auf $\beta = -1,68$ eV.

Anschliessend sei erwähnt, dass, abgesehen von den weiter unten explizit angegebenen Abweichungen, sämtliche theoretischen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung unter den hier für das Kation II eingehender beschriebenen Voraussetzungen erhalten wurden.

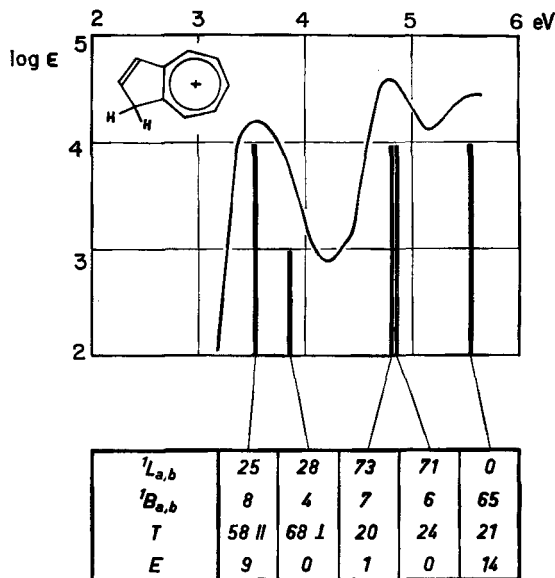


Fig. 5. Azulenium-Kation II (Spektrum in 60-proz. Schwefelsäure)

b) *Diskussion der Resultate.* In der Fig. 5 und der Tab. I sind diejenigen theoretischen Resultate mit den experimentellen Werten²⁸⁾ verglichen worden, die man für das Azulenium-Kation II dann erhält, wenn man für die Energie der Transferzustände T_1 und T_2 den Wert $E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV einsetzt. Diese Grösse wurde so ermittelt, dass die Lage des längstwelligsten berechneten Überganges $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$ mit dem Maximum bei 28400 cm^{-1} der ersten Bande des Kations II zusammenfällt. Wie die Fig. 6 zeigt, spricht vor allem dieser Übergang und der darauf folgende ($\Gamma_0 \rightarrow \Psi_2$) auf die Wahl des Energiewerts $E(T_1) = E(T_2)$ an, so dass die beabsichtigte Eichung mit relativ guter Genauigkeit vollzogen werden kann. Wie aus der Tab. I hervorgeht, sind die beiden niedrigsten Zustände vor allem Ladungstransferzustände, wobei der erste (Ψ_1) grosso modo einer Polarisation des betreffenden Überganges entlang der langen Achse des Kations (Symbol ||), der zweite (Ψ_2)

²⁸⁾ W. SIMON, G. NAVILLE, H. SULSER & E. HEILBRONNER, Helv. 39, 1107 (1956).

Tabelle I. *Azulenium-Kation (II)* ($\beta = -1,68$ eV; $E(\mathbf{T}_1) = E(\mathbf{T}_2) = 4,23$ eV)

	E		1L_b	1L_a	1B_b	1B_a	Λ_E	\mathbf{T}_1	\mathbf{T}_2
	berechnet eV	gemessen ²⁸⁾ cm ⁻¹	Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_4			
Ψ_1	(3,52) (28400)	28400	0,06	-0,49	-0,08	0,27	0,30	0,09	0,76
Ψ_2	3,84 30900		0,53	0,07	-0,19	-0,03	0	0,82	-0,11
Ψ_3	4,79 38600	38600	-0,44	0,73	-0,14	0,21	0,03	0,25	0,38
Ψ_4	4,79 38600	45500	0,71	0,44	0,20	0,12	0	-0,41	0,26
Ψ_5	5,51 44400		0,05	0	-0,45	0,67	0,37	-0,18	-0,42
Ψ_6	5,86 47200		-0,08	-0,05	0,80	0,52	0	0,24	-0,16

einer solchen senkrecht zu ihr (Symbol \perp) entspricht. Das in Fig. 5 qualitativ ausgedrückte Intensitätsverhältnis der beiden Übergänge stützt sich auf diese Zuordnung und bedingt die für die Eichung getroffene Annahme, dass der erste der beiden Übergänge, d. h. der intensivere, dem beobachteten Maximum entspricht. Für eine genauere semiquantitative Schätzung der Übergangintensitäten ist das hier verwendete Modell weniger geeignet, da durch die Annahme der Orthogonalität der einzelnen AO's («zero differential overlap-Näherung») beispielsweise die wichtigen Intensitätsbeiträge der Transferzustände verschwinden. (Vgl. dazu die zusammenfassende Arbeit von MURRELL¹⁵.)

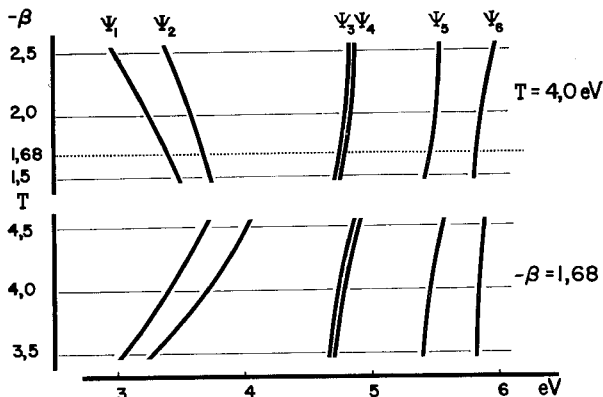


Fig. 6. Abhängigkeit der Energie der hybriden Zustände Ψ_j des Modells des Azulenium-Kations II von β und von der Energie der Transferzustände

Oberes Diagramm: Abhängigkeit von β für einen festen Wert der Energie der Transferzustände von 4,0 eV. Die Ordinate bei $-\beta = 1,68$ eV entspricht dem von PARISER & PARR vorgeschlagenen Wert, der für alle Berechnungen der vorliegenden Arbeit Verwendung fand. Unteres Diagramm: Abhängigkeit von der Energie der Transferzustände für den festen Parameterwert $-\beta = 1,68$ eV.

Während die in der Tab. I angegebenen Zahlen die Koeffizienten der reinen Zustände in den Linearkombinationen Ψ_j bedeuten, wurden unter die entsprechenden Banden der Fig. 5 die Teilsummen der Quadrate dieser Zahlen, ausgedrückt in Prozent, gesetzt. Sie geben demzufolge einen Überblick über die Beiträge bestimmter Typen von «reinen Zuständen» Λ_r und \mathbf{T}_s zum hybriden Zustand Ψ_j und definieren somit den «Charakter» der betreffenden Bande. So weist z. B. die intensive längstwellige Absorptionsbande von II bei 3,52 eV rund 60% Ladungstransfer-Charakter

auf, d. h. etwa doppelt soviel, als man auf Grund der einfachen LCAO-MO-Rechnung nach HÜCKEL erwarten würde (vgl. Fig. 3).

Was die Abhängigkeit der Energie der einzelnen Zustände Ψ_j und damit der Lage der berechneten Bandenlagen von β betrifft, so zeigen numerische Experimente, dass mit zunehmendem Absolutbetrag von β (untersucht im Intervall von $-1,5$ bis $-2,5$ eV) sich die Energien $E(\Psi_1)$ und $E(\Psi_2)$ nach niedrigeren Werten (bathochrom) verschieben, während alle anderen Energien nach höheren Werten (hypsochrom) verlagert werden. Die bathochromen Verschiebungen sind wesentlich grösser als die hypsochromen, entsprechend dem höheren Ladungstransfer-Charakter der Zustände Ψ_1 und Ψ_2 .

Das «Molecules in Molecules»-Modell liefert eine recht anschauliche Erklärung dafür, dass trotz der nur lockeren Kopplung der 2,3-ständigen Doppelbindung an den Tropyliumkern das Spektrum des Azulenium-Kations von jenem des Tropylium-Kations III viel stärker und prinzipiell anders abweicht, als beispielsweise das Spektrum des Indens von jenem des Benzols. Im Inden tritt zwischen der α -Bande (${}^1A \rightarrow {}^1L_b$)²³⁾ und der p -Bande (${}^1A \rightarrow {}^1L_a$)²³⁾ des Benzolkerns eine neue Bande auf, die Ladungstransfer-Charakter (bzw. Ladungsresonanz-Charakter) aufweist¹⁸⁾, während im Spektrum des Azulenium-Kations die Ladungstransferbanden im wesentlichen lokal angeregten Zuständen entsprechenden Banden vorgelegt sind. Der Grund dafür liegt in der stark erhöhten Elektronenaffinität des Tropyliumkerns relativ zu derjenigen des Benzols. Dadurch ergibt sich eine Verlagerung der Energie der reinen Transferzustände T_1 und T_2 nach wesentlich niedrigeren Energiewerten, obschon in diesem speziellen Falle der COULOMB-Term C – der ebenfalls eine Energiedepression bewirken würde – Null wird.

Der Ausfall des COULOMB-Terms bringt auch mit sich, dass die Energien $E(T_1)$ und $E(T_2)$ nur wenig von der Polarität und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängen, in dem sich das Kation II befindet. Da durch den Transfer eines Elektrons aus der Doppelbindung in den Tropyliumkern keine Ladungstrennung erfolgt und somit kein Dipol aufgebaut wird, wirkt sich ein beim senkrechten Übergang von T_0 zum betreffenden angeregten Zustand Ψ_j im Lösungsmittel «eingefrorenes» Reaktionsfeld²⁰⁾ unwesentlich auf die Energie von Ψ_j und somit auf die Anregungsenergie aus. Im Gegensatz zu Transferbanden in neutralen Systemen, welche den typischen solvatochromen Effekten unterworfen sind³⁰⁾, ist das Spektrum des Azulenium-Kations weitgehend vom Typus und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels unabhängig, obschon die längstwellige Bande eine typische Ladungstransferbande ist (siehe Fig. 1).

Aus der Energie $E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV und der bekannten Ionisierungsenergie des Äthylens, $I_{\text{Äthylen}} = 10,6$ eV³¹⁾ lässt sich die Elektronenaffinität des Tropyliumkerns, bzw. die Ionisierungsenergie des Tropyliiden-Radikals C_7H_7 , als Differenz berechnen. Der so gefundene Wert von $I_{\text{Tropyliiden-Radikal}} = 6,4$ eV ist um ca. 1 eV kleiner als der massenspektroskopisch bestimmte (= 7,7 eV³²⁾), kann aber

²⁰⁾ E. LIPPERT, Z. Elektrochem. 61, 962 (1957); Z. Naturforschg. 10a, 541 (1955).

³⁰⁾ K. DIMROTH, Sitzungsber. Ges. Beförd. gesamten Naturwiss. Marburg 76, 3 (1953).

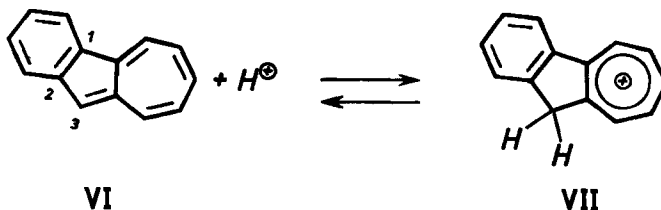
³¹⁾ R. W. KISER, Tables of Ionization Potentials, United States Atomic Energy Commission 1960.

³²⁾ J. B. FARMER, I. H. S. HENDERSON, C. A. McDOWELL & F. P. LESSING, J. chem. Physics 22, 1948 (1954); F. P. LESSING, K. U. INGOLD & I. M. S. HENDERSON, *ibid.* 22, 621 (1954).

mit diesem nur bedingt verglichen werden, da letzterer die Polarisierbarkeit des σ -Skeletts und der benachbarten Doppelbindung sowie die weiteren Einflüsse des zusätzlichen Fünfringes im Kation II nicht enthält. Für alle nachfolgenden Berechnungen wurde für die in unserem Modell wirksame Elektronenaffinität des Tropyliumkerns der Wert $A_{\text{Tropylium-Kation}} = -I_{\text{Tropyliiden-Radikal}} = -6,4 \text{ eV}$ verwendet.

B. Das Spektrum der Benzazulenium-Kationen

a) *1,2-Benzazulenium-Kation*. Die theoretische Berechnung des Absorptionsspektrums des 1,2-Benzazulenium-Kations VII²⁸⁾, das sich durch Protonierung des 1,2-Benzazulens (VI)³³⁾ in Stellung 3 bildet, verläuft analog



der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Berechnung des Spektrums des Azulenium-Kations II. Einzig die folgenden Zusätze und Abänderungen sind anzubringen:

1) Die HÜCKEL-MO's Θ_1 und Θ_{-1} der Doppelbindung sind durch die entarteten, bindenden und antibindenden MO's χ_1, χ_2 bzw. χ_{-1}, χ_{-2} des Benzolkernes zu ersetzen (vgl. auch Fig. 4).

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6), \\ \chi_2 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6), \\ \chi_{-1} &= \frac{1}{2} (-\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 + \phi_6), \\ \chi_{-2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6).\end{aligned}$$

Dadurch ergeben sich anstelle des einzigen lokal angeregten Zustandes $\Lambda_E = \Theta_1^{-1} \Theta_{-1}$, der Doppelbindung im Kation II vier solcher Zustände Λ_r im Benzolkern, deren Eigenfunktionen wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned}\Lambda_{1r} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-2} - \chi_2^{-1} \chi_{-1}) = \Lambda(^1L_b), \\ \Lambda_{2r} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-1} + \chi_2^{-1} \chi_{-2}) = \Lambda(^1L_a), \\ \Lambda_{3r} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-2} + \chi_2^{-1} \chi_{-1}) = \Lambda(^1B_b), \\ \Lambda_{4r} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1^{-1} \chi_{-1} - \chi_2^{-1} \chi_{-2}) = \Lambda(^1B_a).\end{aligned}$$

³³⁾ D. A. S. HORN, J. R. NUNN & W. S. RAPSON, *Nature* **160**, 829 (1947); J. R. NUNN & W. S. RAPSON, *J. chem. Soc. London* **1949**, 825; PL. A. PLATTNER, A. FÜRST, J. CHOPIN & G. WINTLER, *Helv.* **37**, 501 (1948).

Die dazu gehörigen Energien $E(\Lambda_r) = \langle \Lambda_r | \mathfrak{H} | \Lambda_r \rangle$ können dem Spektrum des Benzols³⁴⁾ entnommen werden.

Zustände	Zuordnung nach PLATT ²⁸⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(\Lambda_r)$ in eV	ϵ	f ³⁴⁾
Λ_1'	1L_b	264	38000	4,71	110	0,002
Λ_2'	1L_a	208	48000	5,95	6600	0,10
Λ_3'	1B_b	185	54500	6,75	46000	0,69
Λ_4'	1B_a					

2) Abgesehen von der Erhöhung der Zahl der lokal angeregten Zustände Λ_r , nimmt auch die Zahl der entarteten Transferzustände T_s zu, da das auf den Tropyliumkern übergeführte Elektron entweder dem MO χ_1 oder dem MO χ_2 des Benzol-kerns entstammen kann:

$$T_{1'} = \chi_1^{-1} \psi_{-1}, \quad T_{2'} = \chi_1^{-1} \psi_{-2},$$

$$T_{3'} = \chi_2^{-1} \psi_{-1}, \quad T_{4'} = \chi_2^{-1} \psi_{-2}.$$

Diese 4 Zustände T_s sind in unserem Modell wegen des Verschwindens des COULOMB-Terms, entartet. Die Energie $E(T_{1'}) = E(T_{2'}) = E(T_{3'}) = E(T_{4'})$ lässt sich, gestützt

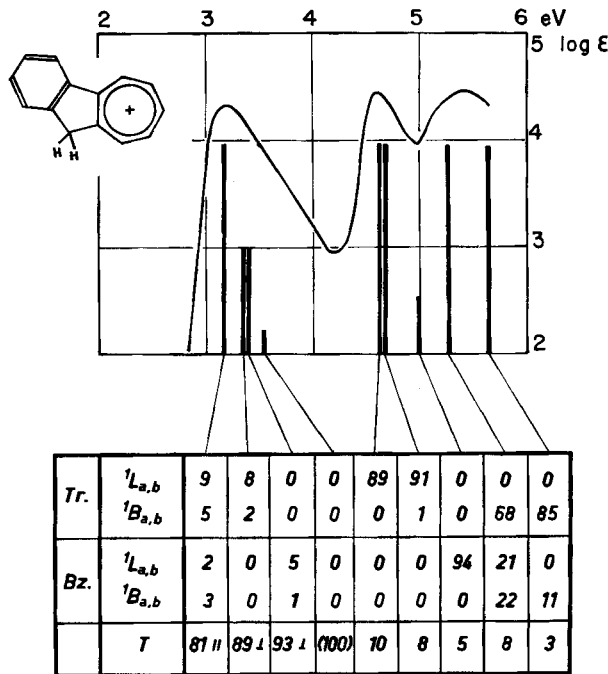


Fig. 7. 1,2-Benzazulenium-Kation VII (Lösungsmittel 60-proz. Schwefelsäure)

³⁴⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1952, Seite 129.

auf die Eichung der Transferzustände im Azulenium-Kation II ($E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV) aus der Differenz der Ionisierungsenergien ΔI der Doppelbindung und des Benzolkerns³¹⁾ berechnen, so dass im vorliegenden Fall im Prinzip keine frei wählbaren Parameter mehr verbleiben. Es erweist sich aber, dass die Differenz ΔI der Ionisierungsenergien, die für das vorliegende Modell in Frage kommt, nur sehr ungenau bekannt ist. (ΔI (Benzol/Äthylen $\approx 1,2$ bis $1,4$ eV; ΔI (Toluol/Propylen) $\approx 0,6$ bis $0,9$ eV.) In dieser Arbeit wurde $\Delta I = 0,7$ eV gesetzt, so dass $E(T_1) = E(T_2) = E(T_3) = E(T_4) = 3,53$ eV beträgt.

Die durch Diagonalisierung der Matrix der Ordnung 12×12 erhaltenen Eigenwerte $E(\Psi_j)$ und Eigenfunktionen Ψ_j sind in Tab. II angegeben und in Fig. 7 mit dem experimentell bestimmten Spektrum des Kations VII²⁸⁾ verglichen.

Tabelle II. 1,2-Benzazulenium-Kation (VII).

($\beta = -1,68$ eV; $E(T_1) = E(T_2) = E(T_3) = E(T_4) = 3,53$ eV)

	E		gemessen ²⁸⁾ cm ⁻¹	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _a	¹ B _b	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _b	¹ B _a	T ₁ '	T ₂ '	T ₃ '	T ₄ '	
	berechnet eV	cm ⁻¹		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₁ '	A ₂ '	A ₃ '	A ₄ '					
Ψ_1	(3,19)	(25700)	25700	-0,30	0,22			0,15	-0,17						0,90	
Ψ_2	3,36	27100		0,29	-0,15			-0,04	-0,04				-0,15	0,93		
Ψ_3	3,41	27500		0,05	0			0,23	0,10				0,95	0,15		
Ψ_4	3,54	28500											1,00			
Ψ_5	4,64	37400			0,94	0,07		-0,04	0,03							0,32
			37000													
Ψ_6	4,64	37400		0,95	0,10			0	0,02			0	-0,28			
Ψ_7	4,99	40200		0	-0,03			0,97	-0,05			-0,23	0			
Ψ_8	5,25	42300	43800		0,06	0,83		0,12	-0,46						-0,29	
Ψ_9	5,63	45400		-0,06	0,92			0,03	0,33			-0,06	0,17			

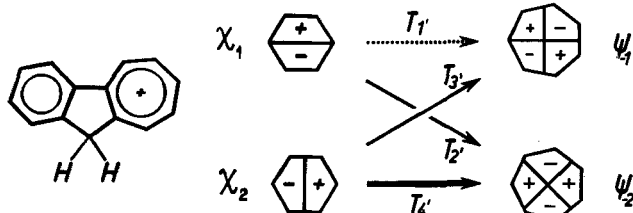


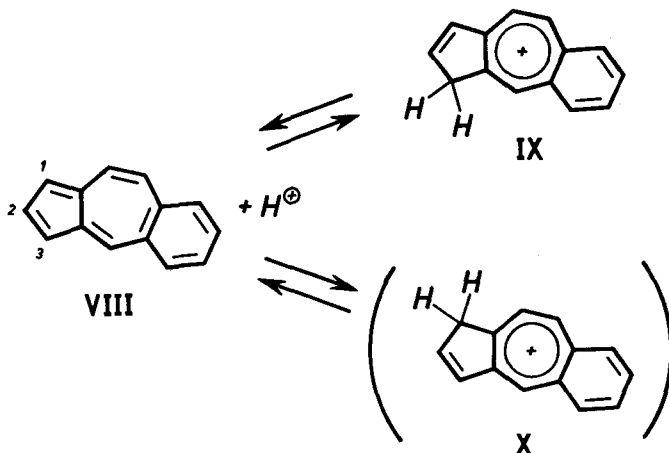
Fig. 8. Schematische Darstellung der vier Transferzustände T_1' , T_2' , T_3' und T_4' des Benzazulenium-Kations VII

Die Dicke der Pfeile soll qualitativ auf die Intensität der betreffenden Banden hinweisen.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten ist erstaunlich gut. Das Maximum der langwelligen Bande entspricht, wie im Kation II, dem Übergang zu einem Zustand von ausgeprägtem Ladungstransfer-Charakter. Der Übergang ist wiederum entlang der langen Achse der Molekel polarisiert. Es schliessen sich ihm weitere Ladungstransfer-Übergänge an, die, entsprechend ihrer Polarisationsrichtung (vgl. Fig. 8), in Fig. 7 rein qualitativ als von niedriger Intensität eingezeichnet worden sind. Sie sind für die sehr deutliche Asymmetrie

der ersten Bande bei 3,2 eV des Kations VII verantwortlich zu machen. Die intensiven Banden im Gebiet um 5 eV sind im wesentlichen lokal angeregten Zuständen zuzuordnen. Die praktisch reine 1L_b -Bande des Benzols (als niedriger Balken bei 5 eV eingezeichnet) kann in Anbetracht ihres verschwindend kleinen Beitrages nicht beobachtet werden.

b) *5,6-Benzazulenium-Kation*. Bei der Protonierung des 5,6-Benzazulens (VIII)³⁵⁾ können sich prinzipiell zwei isomere Kationen IX und X bilden. Da die sterischen



Verhältnisse an der Eintrittsstelle des Protons für beide Kationen die gleichen sind, wurde angenommen, dass die Lage des Gleichgewichts $IX \rightleftharpoons X$ primär durch rein elektronische Faktoren bestimmt wird. Aus den Lokalisierungsenergien $A_3^\ominus = 1,33 \beta$ und $A_1^\ominus = 1,36 \beta$ des 5,6-Benzazulens²⁸⁾ darf geschlossen werden, dass das Kation IX im erwähnten Gleichgewicht dominiert und deshalb sein Absorptions-

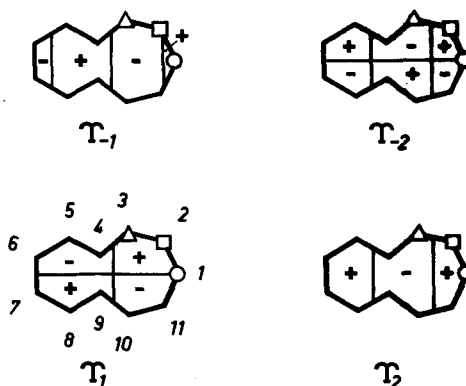


Fig. 9. Schematische Darstellung der HÜCKEL-MO's des Benzotropyliumkerns.

Die Stellungen, an denen die koppelnde Bindung angreift, sind: O 5,6-Benzazulenium-Kation IX, Δ 4,5-Benzazulenium-Kation XII, \square 4,5-Benzazulenium-Kation XIII

³⁵⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & W. KELLER, Helv. 32, 2464 (1949).

spektrum beobachtet wird. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Bandenlagen darf als Stütze dieser Annahme gelten.

Im vorliegenden Fall sind, bezüglich dem für das Azulenium-Kation II skizzierten Modell, die folgenden Änderungen vorzunehmen:

1) Wir betrachten das Kation IX als ein System, das durch lockere Kopplung einer Doppelbindung mit einem Benzotropyliumkern²¹⁾³⁶⁾ entsteht. Die beiden bindenden (Y_1, Y_2) und die beiden antibindenden (Y_{-1}, Y_{-2}) HÜCKEL-MO's dieser Einheit sind wie folgt definiert³⁷⁾ (siehe Fig. 9, S. 2641):

$$Y_1 = 0,333 (\phi_2 - \phi_{11}) + 0,267 (\phi_3 - \phi_{10}) - 0,119 (\phi_4 - \phi_9) \\ - 0,482 (\phi_5 - \phi_8) - 0,267 (\phi_6 - \phi_7),$$

$$Y_2 = 0,391 (\phi_1) + 0,226 (\phi_2 + \phi_{11}) - 0,130 (\phi_3 + \phi_{10}) \\ - 0,376 (\phi_4 + \phi_9) + 0,071 (\phi_5 + \phi_8) + 0,458 (\phi_6 + \phi_7),$$

$$Y_{-1} = 0,487 (\phi_1) - 0,055 (\phi_2 + \phi_{11}) - 0,475 (\phi_3 + \phi_{10}) \\ + 0,162 (\phi_4 + \phi_9) + 0,276 (\phi_5 + \phi_8) - 0,225 (\phi_6 + \phi_7),$$

$$Y_{-2} = 0,482 (\phi_2 - \phi_{11}) - 0,267 (\phi_3 - \phi_{10}) - 0,333 (\phi_4 - \phi_9) \\ + 0,119 (\phi_5 - \phi_8) + 0,267 (\phi_6 - \phi_7).$$

Die auf diesen MO's basierenden, vier niedrigsten angeregten Zustände des Benzotropylium-Kations, die hier als $\Lambda_{1''}$, $\Lambda_{2''}$, $\Lambda_{3''}$ und $\Lambda_{4''}$ bezeichnet worden sind³⁸⁾, werden wie folgt definiert:

$$\Lambda_{1''} = Y_1^{-1} Y_{-1} = \Lambda(^1L_b),$$

$$\Lambda_{2''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} Y_{-2} - Y_2^{-1} Y_{-1}) = \Lambda(^1L_a),$$

$$\Lambda_{3''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} Y_{-2} + Y_2^{-1} Y_{-1}) = \Lambda(^1B_a),$$

$$\Lambda_{4''} = Y_2^{-1} Y_{-2} = \Lambda(^1B_b).$$

Auch hier lässt sich die zu den lokal angeregten Zuständen Λ_r'' gehörige Energie dem bekannten Absorptionsspektrum des Benzotropylium-Kations²¹⁾ entnehmen.

Zustände	Zuordnung ³⁸⁾	λ_{max} in m μ	ν_{max} in cm ⁻¹	$E(\Lambda_r'')$ in eV	ϵ	$f^{24)}$
$\Lambda_{1''}$	1L_b	425	23 500	2,91	1700	0,03
$\Lambda_{2''}$	1L_a	338	29 600	3,67	3 200	0,03
$\Lambda_{3''}$	1B_a	282	35 500	4,40	50 000	0,5
$\Lambda_{4''}$	1B_b	234	42 700	5,31	18 000	(0,2)

³⁶⁾ H. H. RENNARD, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Chemistry & Ind.* 1955, 415; H. H. RENNARD, G. DI MODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* 40, 957 (1957).

³⁷⁾ G. NAVILLE, H. STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* 43, 1243 (1960).

³⁸⁾ E. HEILBRONNER & J. N. MURRELL, unveröffentlichte Ergebnisse.

2) Wie für II erhält man auch hier nur zwei Transferzustände $T_{1'}$ und $T_{2'}$ entsprechend der Überführung eines Elektrons aus der Doppelbindung in eines der beiden antibindenden MO's Y_{-1} und Y_{-2} . Die Energie $E(T_{1'})$ kann ausgehend von der Energie $E(T_1)$ des Azulenium-Kations erhalten werden, indem man die Differenz ΔA zwischen der Elektronenaffinität des Tropylium-Kations und des Benzotropylium-Kations von $E(T_1)$ abzieht. ΔA lässt sich auf polarographischem Wege messen³⁹⁾ und beträgt im vorliegenden Fall $\Delta A = 0,2$ eV, wobei das Tropylium-

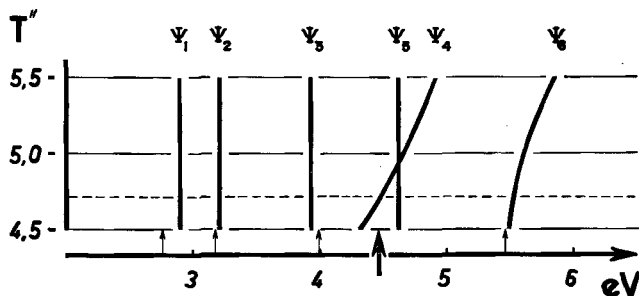


Fig. 10. Abhängigkeit der Energie der hybriden Zustände Ψ_j des Modells des 5,6-Benzazulenium-Kations IX von der Energie des zweiten Transferzustandes $T_{2'}$.

Die senkrechten Pfeile entlang der Abszisse entsprechen den Bandenmaxima des Spektrums von IX; der hervorgehobene Pfeil kommt jener Bande zu, auf die der zweite Transferzustand geicht wurde

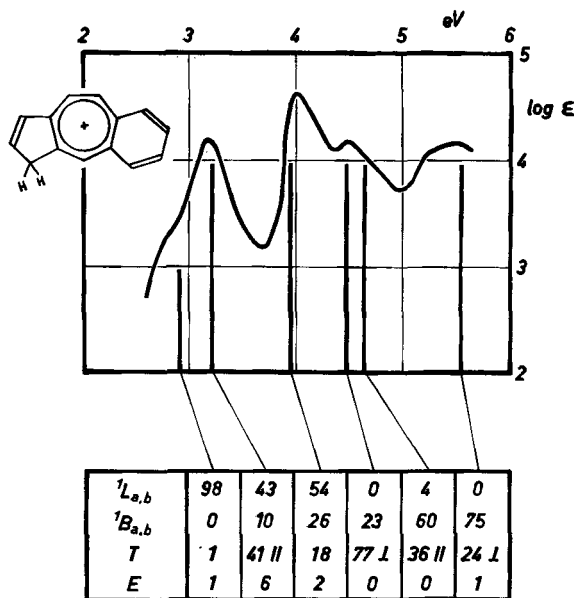


Fig. 11. 5,6-Benzazulenium-Kation IX (Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure)

³⁹⁾ P. ZUMAN, J. CHADKOWSKI & F. SANTAVY, Coll. czech. chem. Commun. 26, 380 (1961). – W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HELLBRONNER: Das polarographische Halbstufenpotential von Benzotropylium-Kation wurde in BRITTON-ROBINSON-Puffer (pH 1,6–4,5) und in Schwefelsäure (pH 1–4) gemessen und beträgt gegenüber einer 1N Kalomelektrode $-0,1$ V (unveröffentlichte Arbeiten).

Kation das schwerer reduzierbare Teilchen ist. Demzufolge ist für $E(T_{1'})$ der Wert 4,03 eV einzusetzen. Die Energie $E(T_{2'})$ ist hier von $E(T_{1'})$ verschieden, da die HÜCKEL'MO-s Y_{-1} und Y_{-2} des Benzotropylium-Kations nicht mehr entartet sind. Sie kann, ähnlich wie $E(T_1)$ des Kations II, durch Eichung ermittelt werden. Wie die Fig. 10 zeigt, ist die berechnete Position der langwelligen Banden des Kations IX unabhängig von der Wahl der zunächst noch unbekanntener Energie $E(T_{2'})$ und einzig durch die vorgegebene Grösse $E(T_{1'})$ bestimmt, so dass der am meisten interessierende Teil des Spektrums wiederum *a priori*, d. h. ohne zusätzliche willkürliche Parameter, berechnet werden kann. In Anbetracht der wenig differenzierten Struktur des Spektrums des 5,6-Benzazulenium-Kations IX in der Region unterhalb von 5 eV lässt sich $E(T_{2'})$ nur sehr ungenau bestimmen (vgl. Fig. 10 und Fig. 11). Ein Wert von $E(T_{2'}) = 4,7$ eV scheint den beobachteten Bandenlagen am besten gerecht zu werden.

In der Tab. III und in der Fig. 11 sind die Ergebnisse für das 5,6-Benzazulenium-Kation zusammengefasst worden. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Resultaten ist – insbesondere für die drei langstwelligen, von $E(T_{2'})$ unabhängigen Banden – ausgezeichnet. Von besonderem Interesse ist, dass der intensiven, entlang der langen Achse der Molekel polarisierten Bande mit hohem Ladungstransfer-Charakter (bei 3 eV), in diesem Fall eine rein lokal angeregte Bande ($F_0 \rightarrow \Psi_1$), die somit eine niedrigere Intensität aufweist, vorgelagert ist. Diese Bande ist im Absorptionsspektrum als Schulter auf der langwelligen Seite der Transferbande bei 3 eV zu erkennen.

Tabelle III. 5,6-Benzazulenium-Kation (IX) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_{1'}) = 4,03$ eV; $E(T_{2'}) = 4,7$ eV)

	E		1L_b	1L_a	1B_a	1B_b	A_E	$T_{1''}$	$T_{2''}$
	berechnet eV	gemessen cm ⁻¹							
Ψ_1	2,90	23400	0,99	-0,07	0,05	0	-0,07	-0,09	0
Ψ_2	3,21	25900	0,14	0,64	-0,32	0,03	0,25	0,64	-0,01
Ψ_3	3,93	31700	0,02	-0,74	-0,50	0,03	0,15	0,43	-0,02
Ψ_4	(4,45)	(35900)	0	-0,01	-0,01	-0,48	-0,03	0,06	0,88
Ψ_5	4,62	37200	0	-0,19	0,78	0	-0,04	0,60	-0,03
Ψ_6	5,53	44600	0	-0,01	0,05	0,87	0,11	-0,05	0,48

c) 4,5-Benzazulenium-Kation. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Fällen ist die Deutung des Spektrums, das eine Lösung von 4,5-Benzazulen (XI)⁴⁰⁾ in starken Säuren aufweist, nicht ohne weiteres möglich, da nicht vorausgesagt werden kann, welches der beiden 4,5-Benzotropylium-Kationen, XII oder XIII, im Gleichgewicht $XII \rightleftharpoons XIII$ vorherrscht. (Experimentelle Hinweise stehen aus.) Die elektronischen Faktoren lassen zwar XII als bevorzugt erscheinen (Lokalisierungsenergien: $A_1^\ominus = 1,35 \beta$, $A_3^\ominus = 1,39 \beta$)²⁸⁾, hingegen ist die Bildung von XIII mit der Aufhebung der sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Wasserstoffatomen in Stellung 3 des Azulenkerns und in der gegenüberliegenden *o*-Stellung des Benzolkerns verbunden. Der dadurch erzielte zusätzliche Energiegewinn bei der

⁴⁰⁾ ELSE KLOSTER-JENSEN, E. KOVÁTS, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* 39, 1051 (1956).

Tabelle IV. 4,5-Benzazulenium-Kation (XII) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_{1'}) = 4,03$ eV; $E(T_{2'}) = 4,7$ eV)

	E berechnet eV	1L_b	1L_a	1B_a	1B_b	Λ_E	$T_{1'}$	$T_{2'}$
		$\Lambda_{1'}$	$\Lambda_{2'}$	$\Lambda_{3'}$	$\Lambda_{4'}$			
Ψ_1	2,68	0,93	0,10	0,02	-0,02	0,19	-0,30	-0,04
Ψ_2	3,56	-0,20	0,92	0,07	-0,04	0,11	-0,19	-0,23
Ψ_3	4,07	0,26	0,16	0,37	-0,01	-0,04	0,86	-0,17
Ψ_4	4,27	-0,14	-0,28	0,78	-0,10	0,15	-0,32	-0,41
Ψ_5	4,81	0	0,16	0,49	0,27	-0,04	-0,08	0,81
Ψ_6	5,33	0,02	-0,03	-0,04	0,95	-0,10	-0,04	-0,30

Tabelle V. 4,5-Benzazulenium-Kation (XIII) ($\beta = -1,68$ eV; $E(T_{1''}) = 4,03$ eV; $E(T_{2''}) = 4,7$ eV)

	E berechnet eV	1L_b	1L_a	1B_a	1B_b	Λ_E	$T_{1''}$	$T_{2''}$
		$\Lambda_{1''}$	$\Lambda_{2''}$	$\Lambda_{3''}$	$\Lambda_{4''}$			
Ψ_1	2,78	0,95	-0,06	0,04	0	-0,01	-0,31	0
Ψ_2	3,45	0,10	0,86	0,23	0,08	-0,20	0,16	-0,35
Ψ_3	3,89	-0,22	-0,25	0,68	0,10	-0,20	-0,52	-0,32
Ψ_4	4,31	0,21	-0,40	0,35	0,10	-0,14	0,77	-0,24
Ψ_5	4,82	0,02	0,16	0,55	-0,40	0,02	0,11	0,71
Ψ_6	5,42	0	0,06	0,08	0,90	-0,05	0	0,43

Tabelle VI. Vergleich der berechneten Bandenlagen der 4,5-Benzazulenium-Kationen XII und XIII mit den beobachteten Werten

	XII		E gemessen cm ⁻¹	XIII		
	berechnet eV	cm ⁻¹		berechnet cm ⁻¹	eV	
Ψ_1	2,68	21700	22400	22400	2,78	Ψ_1
Ψ_2	3,56	28700	26800	27800	3,45	Ψ_2
Ψ_3	4,07	32800	28300	31400	3,89	Ψ_3
			30400			
Ψ_4	4,27	34400	31600	34800	4,31	Ψ_4
			35000			
Ψ_5	4,81	38800	38500	38900	4,82	Ψ_5
Ψ_6	5,33	43000		43700	5,42	Ψ_6

Fig. 12 sowie in der Tab. VI den experimentellen Grössen gegenübergestellt. Wie ersichtlich, erlaubt der Vergleich keinen Entscheid zugunsten des einen oder des anderen der beiden Kationen, da einerseits die für XII und XIII berechneten Werte der Übergänge $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_J$ zu eng beieinander liegen und andererseits das beobachtete Spektrum zu wenig differenziert ist. Allenfalls wäre aus dem im Vergleich zu den Spektren der anderen Kationen dieser Arbeit auffallenden Bandenreichtum des Spektrums der Fig. 12 möglicherweise zu schliessen, dass die Kationen XII und XIII im Gemisch vorliegen; doch lässt sich das natürlich keineswegs auch nur mit einiger Sicherheit auf Grund des Vergleichs mit der theoretischen Erwartung beweisen.

C. Das Spektrum des Heptalenium-Kations V

Heptalen (IV)¹⁷ liegt, wie erwähnt, in stark sauren, amphiprotischen Lösungen in Form des Heptalenium-Kations V¹⁸ vor, dessen Spektrum in Fig. 14 und 15 dargestellt ist⁴²).

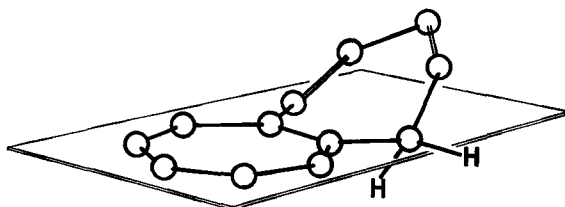


Fig. 13. Schema der Geometrie des Heptalenium-Kations V

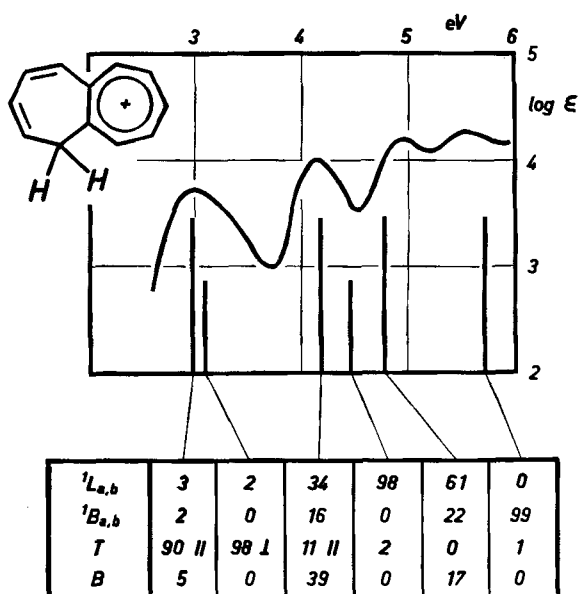


Fig. 14. Heptalenium-Kation V

Berechnete Werte unter Annahme der in Fig. 13 dargestellten nichtebenen Geometrie

Die Berechnung wurde für dieses Teilchen in völliger Analogie zu jener des Azulenium-Kations II des Abschnittes A ausgeführt, wobei die nachstehenden Änderungen vorgenommen wurden:

1) Die HÜCKEL-MO's Θ_1 und Θ_{-1} der Doppelbindung in II wurden durch die beiden MO's \mathcal{E}_1 und \mathcal{E}_{-1} des *cis*-Butadiens ersetzt:

$$\mathcal{E}_1 = 0,601 (\phi_1 - \phi_4) + 0,372 (\phi_2 - \phi_3),$$

$$\mathcal{E}_{-1} = 0,601 (\phi_1 + \phi_4) - 0,372 (\phi_2 - \phi_3).$$

⁴²) Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. DAUBEN JR. dafür, dass er uns Originale der Spektren überlassen hat.

Der lokal angeregte Zustand $\Lambda_B = \mathcal{E}_1^{-1} \mathcal{E}_{-1}$ nimmt dann die Stelle von Λ_E ein, wobei die zugehörige Energie $E(\Lambda_B)$ aus den bekannten Spektren der isocyclischen *cis*-Diene abgeleitet werden kann⁴³⁾.

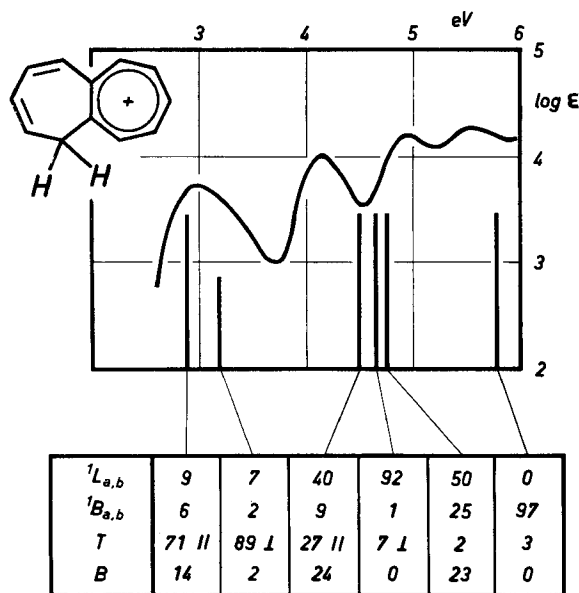


Fig. 15. Heptalenium-Kation V

Berechnete Werte unter Annahme einer ebenen Anordnung sämtlicher Kohlenstoffzentren

«*cis*-Butadien»⁴³⁾

Zustand	Zuordnung nach PLATT ²³⁾	λ_{max} in m μ	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm ⁻¹	$E(\Lambda_B)$ in eV	ϵ	$f^{24)}$
Λ_B	1B	240	41 600	5,14	5000	(0,15)

2) Die Energie der beiden entarteten Transferzustände $T_{1''} = \mathcal{E}_1^{-1} \psi_{-1}$ und $T_{2''} = \mathcal{E}_1^{-1} \psi_{-2}$ kann, bezogen auf den geeichten Wert $E(T_1) = E(T_2) = 4,23$ eV, aus dem Spektrum des Azulenium-Kations II direkt angegeben werden. Die Differenz ΔI zwischen den Ionisierungsenergien des Propens und des 1,3-Pentadiens beträgt 1,1 eV³¹⁾, so dass für die Energie der reinen Transferzustände $T_{1''}$ und $T_{2''}$ der Wert $E(T_{1''}) = E(T_{2''}) = 3,13$ eV erhalten wird.

3) Ein wesentlicher Unterschied zu den vorangehenden Berechnungen der Kationen II, VII, IX, XII und XIII besteht nun darin, dass das Heptalenium-Kation V nicht mehr eben ist. Wie Modelle dieses Kations zeigen, ist der Butadien-Teil aus der Ebene des Tropyliumkernes herausgedreht (vgl. Fig. 13). Anhand eines DREIDING-

⁴³⁾ Werte aus den Spektren von Cyclopentadien und Cyclohexadien extrapoliert (Korrektur um den Beitrag der Methylgruppen in diesen Verbindungen und um den Einfluss der Ringspannung). Vgl. C. N. R. RAO, Ultraviolet and Visible Spectroscopy, London 1961, Seite 26.

Modells⁴⁴⁾ kann der Torsionswinkel zwischen den 2 *p*-AO's des endständigen C-Atoms des Butadien-teils und jenen des Tropyliumkerns auf ca. 60° geschätzt werden, was eine Reduktion des Kopplungsparameters auf ungefähr $\beta/2 = -0,84$ eV bedingt. Die unter diesen Voraussetzungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. VII und in Fig. 14 mit den experimentellen Werten verglichen worden. In Anbetracht dessen, dass hier keine zusätzlichen *ad hoc*-Annahmen gemacht werden mussten, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mehr als befriedigend.

Tabelle VII. Heptalenium-Kation V ($\beta = -0,84$ eV, entsprechend einem Winkel von 60° zwischen Tropyliumkern und *cis*-Butadien-Teil; $E(T_1) = E(T_2) = 3,13$ eV)

	E		¹ L _b	¹ L _a	¹ B _b	¹ B _a	Λ_B	T ₁ ^m	T ₂ ^m
	berechnet eV	gemessen cm ⁻¹							
Ψ_1	2,97	24000	0,03	-0,18	-0,06	0,14	0,23	0,13	0,94
Ψ_2	3,06	24700	0,13	0,02	-0,07	-0,01	0	0,98	-0,13
Ψ_3	4,17	33600	0,11	0,57	0,23	-0,33	-0,63	0,06	0,32
Ψ_4	4,55	36700	0,98	0,18	0,02	0	0	-0,13	0,02
Ψ_5	4,76	38400	-0,14	0,77	-0,26	0,39	0,42	-0,01	-0,02
Ψ_6	5,73	46300	-0,01	-0,01	0,83	0,56	0	0,06	-0,04

Die Asymmetrie der langwelligen Bande bei 3 eV – die in den Originalaufnahmen der Spektren, d. h. in der Darstellung ϵ gegen $\tilde{\nu}$, noch deutlicher hervortritt – ist wie beim Azulenium-Kation II durch zwei nahe beieinander liegende Transferzustände Ψ_1 und Ψ_2 bedingt, von denen der erste in Anbetracht der Polarisationsrichtung des entsprechenden Überganges $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$ dominiert. Die Unterschiede, die zwischen den Spektren des Azulenium- und des Heptalenium-Kations im kürzerwelligen Teil auftreten, werden ebenfalls durch die theoretische Behandlung weitgehend gedeutet.

Es ist von Interesse, an dieser Stelle zu zeigen, welchen Einfluss eine Änderung der Geometrie des Kations V auf das Spektrum hätte. In Fig. 15 ist das Resultat für ein Modell des Kations V angegeben, in dem sämtliche Zentren des π -Elektronensystems in einer Ebene liegen. Es zeigt sich, dass dies zu einer recht schlechten Übereinstimmung zwischen Voraussage und Experiment im kurzwelligen Teil des Spektrums führt, während die Lage der langwelligen Ladungstransferbanden $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_1$ und $\Gamma_0 \rightarrow \Psi_2$ bei 3 eV praktisch unverändert bleibt. Dieses Resultat, d. h. die grössere Empfindlichkeit der Energie lokal angeregter Zustände auf Änderungen in der Kopplung zweier π -Systeme und die geringere Empfindlichkeit der Energie der Transferzustände, entspricht sowohl den theoretischen Erwartungen als auch der praktischen Erfahrung.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. HYP. J. DAUBEN herzlich dafür danken, dass er uns seine experimentellen Resultate über das Heptalenium-Kation vor ihrer Veröffentlichung zur Verfügung gestellt hat.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2287) und von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel unterstützt. Ausserdem danken DORIS MEUCHE der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE und W. MEIER dem Stiftungsrat der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

⁴⁴⁾ A. S. DREIDING, Helv. 42, 1339 (1959).

SUMMARY

The electronic absorption spectra of the azulonium cation (II), the 1,2-benzoazulonium cation (VII), the 5,6-benzoazulonium cation (IX), the cations obtained from 4,5-benzoazulene and the heptalenium cation (V) have been interpreted on the basis of a «*molecules in molecules*» model. The longwave bands of the spectra quoted are shown to be essentially charge-transfer bands, the position of which is indicative of an effective electron affinity of the tropylium cation of $-6,4$ eV and of $-6,2$ eV for the benzotropylium cation.

Due to the absence of a COULOMB-term in the energy of the pure transfer states, the position of the longwave band of the above cations does not depend on the dielectric constant of the solvent. The short wave bands are mostly of the locally excited type.

The calculations indicate that the heptalenium cation is nonplanar, the *cis*-butadiene part of the molecule being twisted out of the plane of the tropylium moiety.

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

298. Note sur la phosphorylation d'alcools supérieurs¹⁾

par Emile Cherbuliez, F. Hunkeler, G. Weber et J. Rabinowitz

(7 VII 62)

En traitant les alcools primaires et secondaires simples (ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans leurs molécules) par les acides polyphosphoriques, on obtient les monoesters alcoylphosphoriques correspondants^{2) 3)}; mais le rendement de la phosphorylation diminue à mesure que la chaîne carbonée s'allonge, et l'isolement de ces monoesters d'alcools supérieurs devient de plus en plus difficile³⁾.

Nous avons déjà décrit la phosphorylation des alcools simples inférieurs (jusqu'en C₆) par l'oxyde phénylphosphonique; cette méthode conduit exclusivement, avec de bons rendements, aux monoesters phénylphosphoniques correspondants⁴⁾. Nous l'avons appliquée avec le même succès à divers alcools supérieurs (en C₈, C₁₀, C₁₁ et C₁₆). Les sels alcalino-terreux des monoesters obtenus n'étant plus solubles dans l'eau, nous avons mis au point une nouvelle méthode de leur isolement.

0,02 mole d'alcool supérieur et 0,02 éq. d'oxyde phénylphosphonique sont chauffés 24 à 65 h à des températures voisines de 100° (température du bain). Au bout de quelques heures, le mélange devient homogène. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par de l'éther et ajoute 4 éq. de triéthylamine. Le phénylphosphonate de triéthylamine est insoluble dans l'éther, alors que le sel du monoester y est soluble. Après filtration, on chasse l'éther et l'excès de triéthylamine

¹⁾ Cette note constitue la XXXVI^e communication de la série: Recherches sur la formation et la transformation des esters; XXXV^e communication. Helv. 45, 2282 (1962).

²⁾ V. p. ex.: E. CHERBULIEZ & H. WENIGER, Helv. 29, 2006 (1946).

³⁾ V. p. ex.: E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, Helv. 39, 1844 (1956).

⁴⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, Helv. 44, 1812 (1961).