

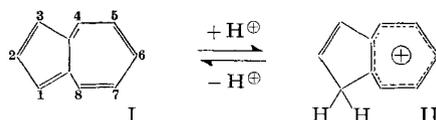
278. Protonenresonanzspektren alkylsubstituierter Azulene und ihrer konjugaten Säuren

von Doris Meuche¹⁾, B. B. Molloy²⁾, D. H. Reid²⁾ und E. Heilbronner¹⁾

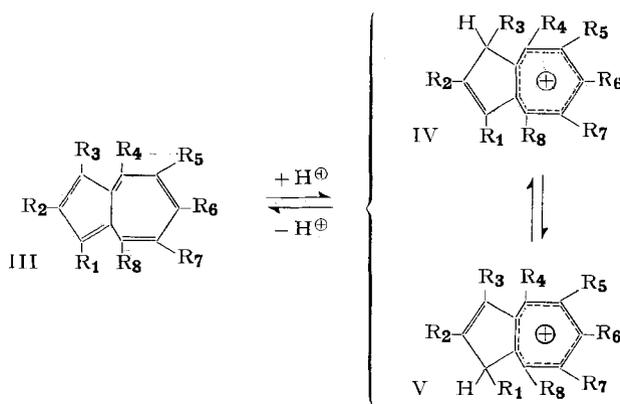
Herrn Prof. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(18. VII. 63)

Theoretische³⁾ und experimentelle⁴⁾ Untersuchungen zeigen, dass dem Azulenium-Kation, welches in Medien hoher Protonenaktivität mit dem Azulen (I) im Gleichgewicht steht, die Struktur II zukommt.



Im Azulen und in substituierten Azulen III der Symmetrie C_{2v} (Substituenten $R_1 = R_3$, $R_4 = R_8$, $R_5 = R_7$) sind die Stellungen 1 und 3 äquivalent. Diese Verbindungen stehen demzufolge nur mit *einer* konjugaten Säure vom Typus II im Gleichgewicht. Substituierte Azulene III, in denen die Symmetrie C_{2v} verloren geht ($R_1 \neq R_3$ und/oder $R_4 \neq R_8$ und/oder $R_5 \neq R_7$), so dass die Stellungen 1 und 3 nicht mehr äquivalent sind, können im Prinzip mit *zwei* isomeren konjugaten Säuren,



¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

²⁾ Department of Chemistry, The University of St. Andrews, Schottland.

³⁾ a) PL. A. PLATNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* **35**, 1036 (1952); b) E. HEILBRONNER & M. SIMONETTA, *Helv.* **35**, 1049 (1952); c) L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **35**, 2170 (1952); d) W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, 2628 (1962).

⁴⁾ H. M. FREY, *J. chem. Physics* **25**, 600 (1956); b) S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 997 (1960); c) S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* **40**, 1777 (1962); T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* **41**, 966 (1963).

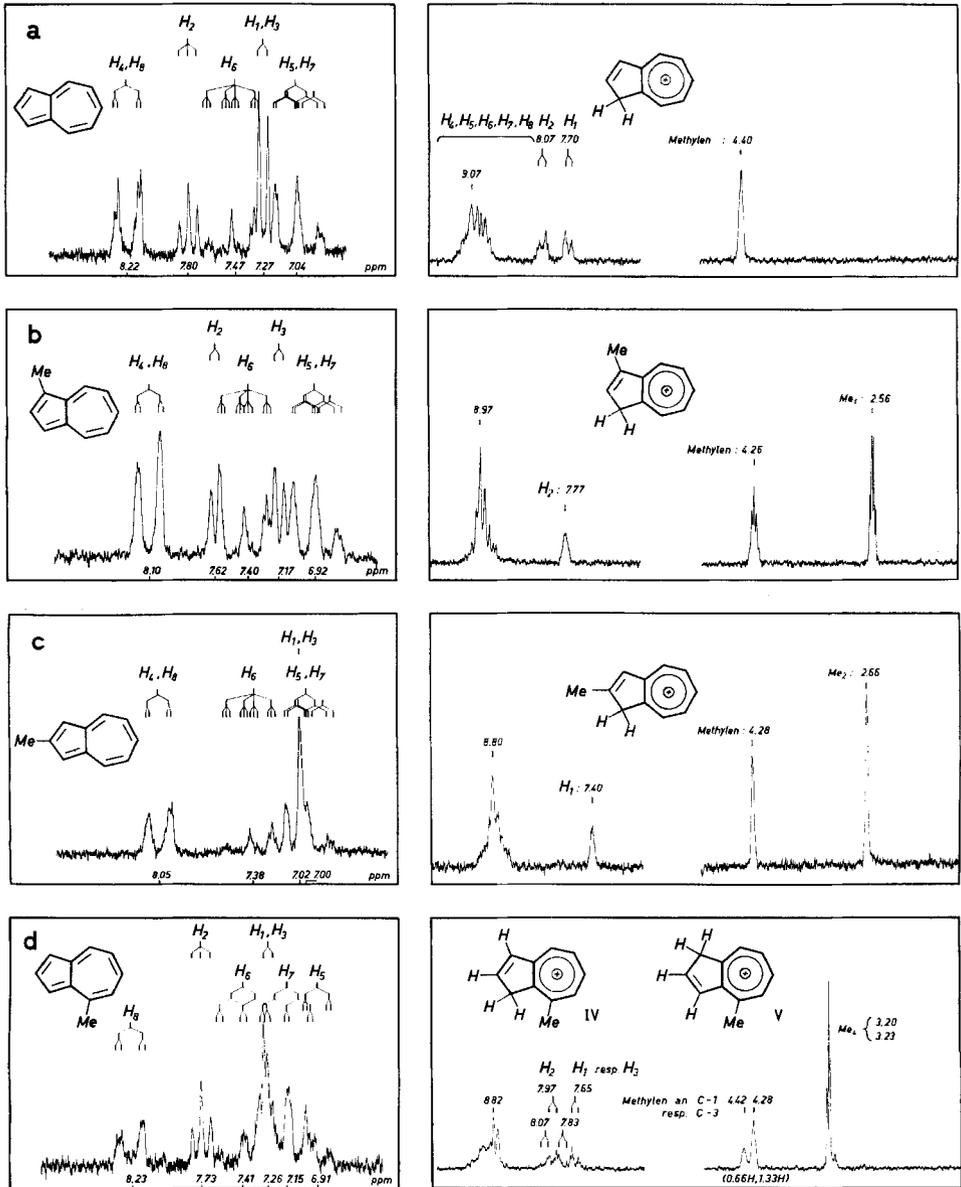


Fig. 1. Protonenresonanzspektren (60 MHz) von Alkylazulenen und ihren konjugaten Säuren (Azulenium-Kationen)*⁷)

Links: Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Feldänderungsgeschwindigkeit $0,5 \text{ Hz s}^{-1}$
 Rechts: Lösungsmittel Trifluoressigsäure. Corrigendum: Der Wert $\delta(\text{H}_6)$ für III(Me₄) in Fig. 1b
 ist von 7,40 auf 7,38 zu erniedrigen

*) Fussnote siehe S. 2488.

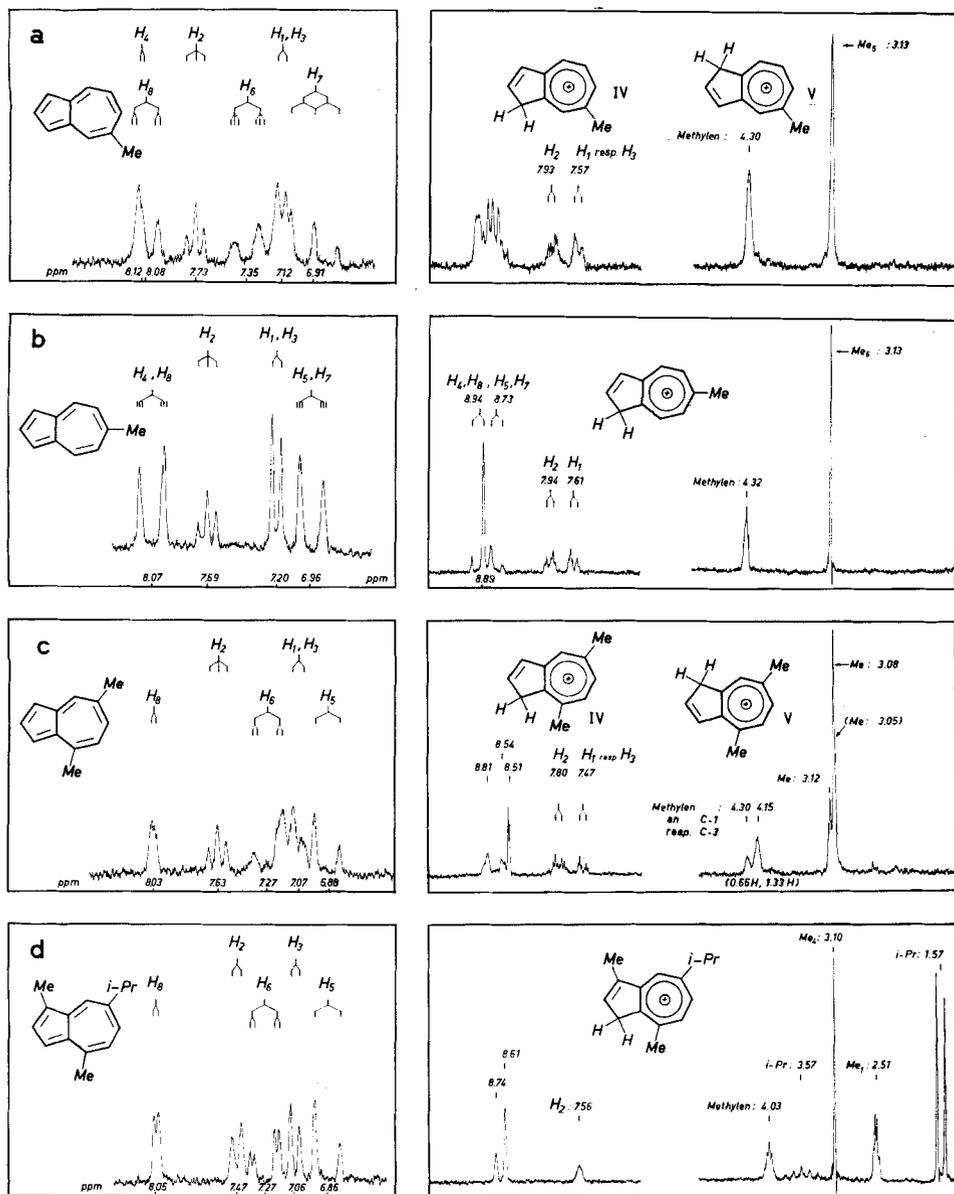


Fig. 2. Protonenresonanzspektren (60 MHz) von Alkylazulenen und ihren konjugaten Säuren (Azulenium-Kationen)* 7)

Links: Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Feldänderungsgeschwindigkeit $0,5 \text{ Hz s}^{-1}$
 Rechts: Lösungsmittel Trifluoressigsäure

*) Fussnote siehe S. 2488.

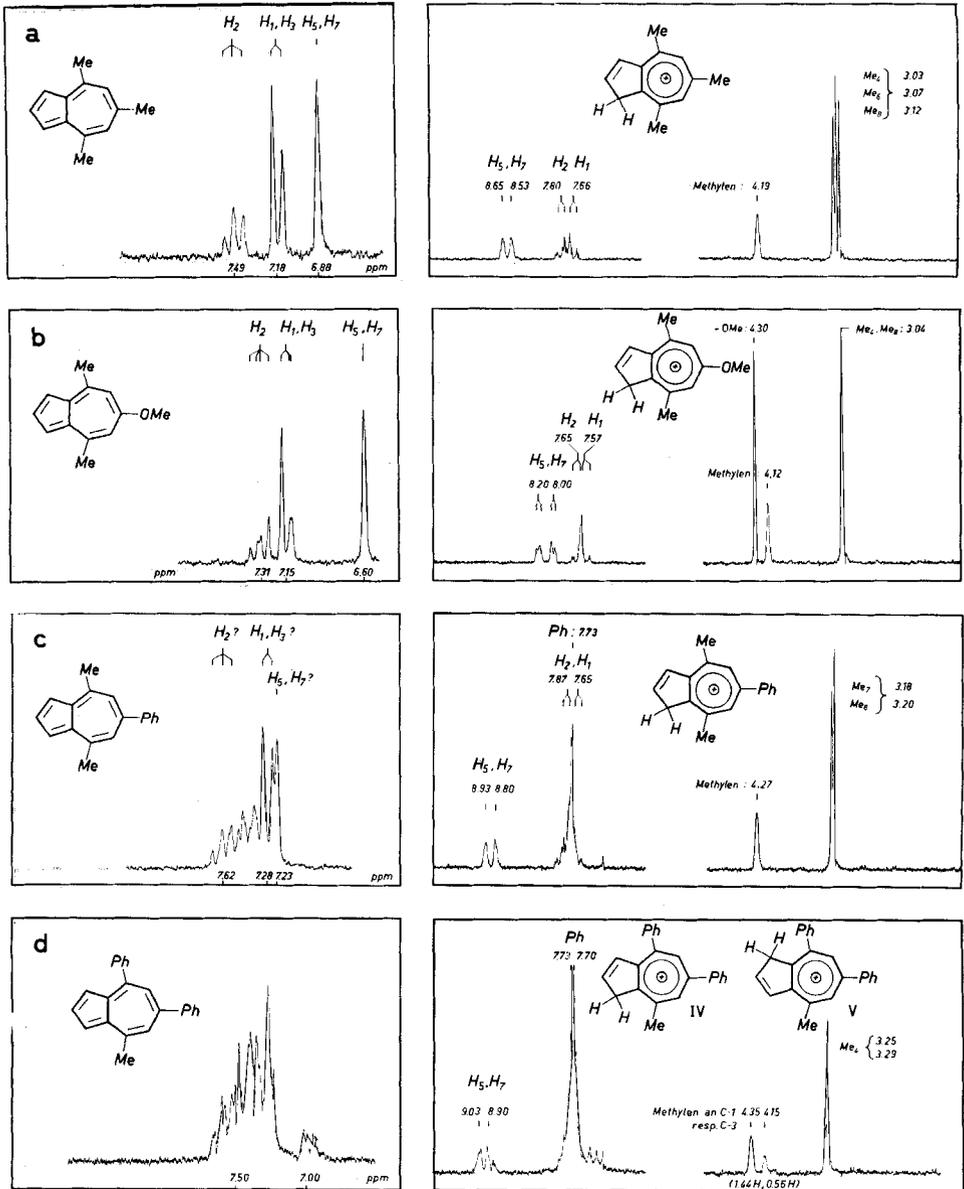


Fig. 3. Protonenresonanzspektren (60 MHz) von Alkylazulenen und ihren konjugaten Säuren (Azulenium-Kationen)* 7)

Links: Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Feldänderungsgeschwindigkeit $0,5 \text{ Hz s}^{-1}$
 Rechts: Lösungsmittel Trifluoressigsäure

*) Fussnote siehe S. 2488.

Tabelle 1. δ -Werte der Ring- und Alkylprotonen⁷⁾
Die mit * markierten δ -Werte der Methylprotonen wurden an 0,03 M Lösungen bestimmt

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
I (100 MHz)	H: 7,30	H: 7,81	H: 7,30	H: 8,23	H: 7,05	H: 7,49	H: 7,05	H: 8,23
I (60 MHz)	H: 7,27	H: 7,80	H: 7,27	H: 8,22	H: 7,04	H: 7,47	H: 7,04	H: 8,22
III(Me ₁)	Me: 2,63, 2,67*	H: 7,62	H: 7,17	H: 8,10	H: 6,92	H: 7,38	H: 6,92	H: 8,10
III(Me ₂)	H: 7,02	Me: 2,62, 2,65*	H: 7,02	H: 8,05	H: 7,00	H: 7,38	H: 7,00	H: 8,05
III(Me ₃)	H: 7,26	H: 7,73	H: 7,26	Me: 2,86, 2,91*	H: 6,91	H: 7,41	H: 7,15	H: 8,23
III(Me ₅)	H: 7,12	H: 7,73	H: 7,12	H: 8,12	Me: 2,60	H: 7,35	H: 6,91	H: 8,08
III(Me ₆)	H: 7,20	H: 7,69	H: 7,20	H: 8,07	H: 6,96	Me: 2,59, 2,64*	H: 6,96	H: 8,07
III(Me _{4,7})	H: 7,07	H: 7,63	H: 7,07	Me: 2,81, 2,86*	H: 6,88	H: 7,27	Me: 2,58, 2,63*	H: 8,03
III(Me _{1,4} , i-Pr ₇)	Me: 2,63, 2,64*	H: 7,47	H: 7,06	Me: 2,76, 2,80*	H: 6,86	H: 7,27	i-Pr: 1,36/3,02	H: 8,05
III(Me _{4,6,8})	H: 7,18	H: 7,49	H: 7,18	Me: 2,82, 2,85*	H: 6,88	Me: 2,56, 2,62*	H: 6,88	Me: 2,82, 2,85*
III(Me _{4,8} MeO ₆)	H: 7,15	H: 7,31	H: 7,15	Me: 2,80	H: 6,60	MeO: 3,82	H: 6,60	Me: 2,80
III(Me _{4,8} Ph ₆)				Me: 2,92				Me: 2,92
III(Me ₄ Ph _{6,8})								Me: 2,98

Tabelle 2. Kopplungskonstanten zwischen den Ringprotonen [Hz]
Fettgedruckte untere Indices bedeuten die Stellung des Protons bzw. des Substituenten am Azulen Kern. $J_{x,y}$ ist die Kopplungskonstante zwischen H_x und H_y

Verbindung	Interpretation der Azulenspektren									
	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{4,5}	J _{7,8}	J _{5,6}	J _{6,7}	J _{4,6}	J _{6,8}	J _{5,7}	Siebenringprotonen
I	4,0	4,0	9,5	9,5	10,30	10,30	1,5	1,5	?	A _B ₂ X ₂ : (H ₆)(H ₅ , H ₇)(H ₄ , H ₈)
III(Me ₁)	-	4,0	9,5	9,5	9,8	9,8	1,5	1,5	?	A _B ₂ X ₂ : (H ₆)(H ₅ , H ₇)(H ₄ , H ₈)
III(Me ₂)	?	?	9,5	9,5	9,85	9,85	1,5	1,5	?	A _B ₂ X ₂ : (H ₆)(H ₅ , H ₇)(H ₄ , H ₈)
III(Me ₃)	4,0	4,0	-	10,0	10,0	10,0	-	1,5-2,0	1,5	ABMX: (H ₆)(H ₇)(H ₅)(H ₈)
III(Me ₅)	4,0	4,0	-	9,5	-	10,5-11,0	1,5-2,0	1,5-2,0	-	ABXY: (H ₆)(H ₇)(H ₅)(H ₈)
III(Me ₆)	4,0	4,0	10,0	10,0	-	-	-	-	ca.1,5	A ₃ X ₂ : (H ₄)(H ₆)(H ₅ , H ₇)
III(Me _{4,7})	4,0	4,0	-	-	10,5	-	-	1,5-2,0	-	ABX: (H ₆)(H ₅)(H ₈)
III(Me _{1,4} , i-Pr ₇)	-	4,0	-	-	11,0	-	-	2,0	-	ABX: (H ₆)(H ₅)(H ₈)
III(Me _{4,6,8})	4,0	4,0	-	-	-	-	-	-	?	A ₂ : (H ₅ , H ₇)
III(Me _{4,8} MeO ₆)	3,7	3,7	-	-	-	-	-	-	?	A ₂ : (H ₅ , H ₇)

IV und V, im Gleichgewicht stehen^{3c)}, wenn man Protonierung an anderen Stellen des Azulengerüsts oder an den Substituenten ausschliesst⁵⁾).

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, mittels kernresonanzspektroskopischer Messungen über die Protonierung alky substituiertes Azulene III Aufschluss zu erhalten, wobei die folgenden Verbindungen und ihre konjugaten Säuren untersucht wurden:

Verbindung	Ref.	Formel	Fig.
Azulen	4b, 4c, 6a, 6b	I	1a
1-Methyl-azulen		III(Me ₁)	1b
2-Methyl-azulen		III(Me ₂)	1c
4-Methyl-azulen		III(Me ₄)	1d
5-Methyl-azulen		III(Me ₅)	2a
6-Methyl-azulen		III(Me ₆)	2b
4,7-Dimethyl-azulen		III(Me _{4,7})	2c
Guaj-azulen	4a, 4c, 6c	III(Me _{1,4ⁱ} -Pr ₇)	2d
4,6,8-Trimethyl-azulen	4c, 6d, 6e, 6f	III(Me _{4,6,8})	3a
4,8-Dimethyl-6-methoxy-azulen		III(Me _{4,8} OMe ₆)	3b
4,8-Dimethyl-6-phenyl-azulen		III(Me _{4,8} Ph ₆)	3c
4-Methyl-6,8-diphenyl-azulen		III(Me ₄ Ph _{6,8})	3d

A. Azulenspektren

Die chemischen Verschiebungen δ^7 der Ring- und Alkylprotonen sind in der Tab. 1, die Kopplungskonstanten J in der Tab. 2 zusammengestellt. Die Zuordnung der Multipletts zu bestimmten Protonen ist in den Fig. 1, 2 und 3 jeweils über dem Spektrum des betreffenden Azulens eingezeichnet.

Die Fünfringprotonen der Azulene geben Anlass zu AB_2 - bzw. AB -Spektren, in denen das Verhältnis $J_{AB}/\nu_0(\sigma_B - \sigma_A)$ klein ist, so dass fast reine AX_2 - bzw. AX -Spektren vorliegen.

Die Spektren der Siebenringprotonen der Azulene I, III(Me₁) und III(Me₂) wurden im Sinne eines AB_2X_2 -Systems erster Ordnung mit folgender Zuordnung interpretiert: $A \rightarrow H_6$; $B \rightarrow H_5$, H_7 ; $X \rightarrow H_4$, H_8 . Die Frequenzen der einzelnen Linien wurden anhand von Faktoren, die für das AB_2 -System tabelliert wurden^{8) 9)} und mittels der aus den Spektren ermittelten Parameter (Tab. 2, 3 und 4) berechnet.

Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist für die Protonen H₄, H₈ und H₅, H₇ gut. Hingegen würde man, entsprechend dieser Berechnung, für die beiden Frequenzen 2 (A) und

⁵⁾ Sind z. B. R₁ oder R₃ funktionelle Gruppen basischen Charakters, so können durch Protonierung in der Seitenkette konjugate Säuren gebildet werden, die nicht mehr dem Typus II entsprechen: vgl. DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, 1965 (1962).

⁶⁾ a) W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN & J. A. POPLE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3497 (1958); b) H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, *Tetrahedron Letters* **14**, 468 (1961); c) H. J. BERNSTEIN, J. A. POPLE & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* **35**, 65 (1957); d) J. SCHULZE & F. A. LONG, im Druck (persönliche Mitteilung); e) E. G. HOFFMANN, *Z. analyt. Chem.* **170**, 177 (1959); Liebigs *Ann. Chem.* **624**, 47 (1959); f) K. HAFNER, Liebigs *Ann. Chem.* **618**, 140 (1958).

⁷⁾ Die Protonenresonanzspektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer an nicht entgasteten 0,3 M Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und mit Tetramethylsilan (TMS) als interner Referenz aufgenommen. Die Feldänderungsgeschwindigkeit betrug für die Azulenspektren 0,5 Hz/s, für die Spektren der Azulenium-Kationen 1 Hz/s. Geeicht wurde mit einer Tetrachlorkohlenstofflösung von 2% Benzol und 1% TMS (436 Hz) mit einer Messgenauigkeit von ± 1 Hz. Die Kopplungskonstanten wurden auf $\pm 0,25$ Hz genau bestimmt.

⁸⁾ J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *Highresolution nuclear magnetic resonance*, McGraw-Hill Co., New York 1959.

⁹⁾ P. L. CORIO, *Chem. Reviews* **60**, 363 (1960).

3 (A) (vgl. Tab. 3 und 4) des Protons H₆ eine Differenz erwarten, die für die drei Verbindungen I, III(Me₁) und III(Me₂) 3,9 Hz, 3,3 Hz und 4,2 Hz betragen sollte. Eine solche Aufspaltung tritt aber in den Spektren von I, III(Me₁) und III(Me₂) nicht zutage (vgl. Fig. 1a, 1b und 1c). Fig. 4

Tabelle 3. AB₂-Teil aus dem AB₂X₂-Spektrum der Siebenringprotonen von Azulen

Über- gang	60 MHz			100 MHz		
	Resonanzfrequenz [Hz]		Inten- sität berech- net	Resonanzfrequenz [Hz]		Inten- sität berech- net
beobachtet	berechnet für $\frac{J_{AB}}{\nu_0 (\sigma_B - \sigma_A)}$ = 0,40; J = 10,30 Hz			beobachtet	berechnet für $\frac{J_{AB}}{\nu_0 (\sigma_B - \sigma_A)}$ = 0,25; J = 10,30 Hz	
1 (A)	11,50	11,9	0,44	11,1	11,4	0,60
2 (A)	2,50 ^{a)}	3,9	0,65	2,5 ^{a)}	2,5	0,84
3 (A)	0 ^{a)} →(448,0 Hz)	0	1,00	0 ^{a)} →(749,8 Hz)	0	1,00
4 (A)	- 8,0	- 8,0	1,91	- 8,6	- 8,9	1,57
5 (B)	- 21,30 ^{a)}	- 21,3	2,90	- 36,6 ^{a)}	- 36,4	2,57
6 (B)	- 22,20 ^{a)}	- 22,2	2,56	- 37,6 ^{a)}	- 37,2	2,40
7 (B)	- 30,20	- 30,2	1,44	- 45,9	- 46,1	1,60
8 (B)	- 33,20	- 33,2	1,09	- 47,4	- 47,8	1,43

^{a)} Diese Linien sind im Spektrum nicht in Multipletts aufgelöst, so dass ihre Resonanzfrequenzen geschätzt werden mussten.

Tabelle 4.

AB₂-Teil aus dem AB₂X₂-Spektrern der Siebenringprotonen von 1-Methyl- und 2-Methyl-azulen

Über- gang	1-Methyl-azulen			2-Methyl-azulen		
	Resonanzfrequenz [Hz]		Inten- sität berech- net	Resonanzfrequenz [Hz]		Inten- sität berech- net
beobachtet	berechnet für $\frac{J_{AB}}{\nu_0 (\sigma_B - \sigma_A)}$ = 0,35; J = 9,8 Hz			beobachtet	berechnet für $\frac{J_{AB}}{\nu_0 (\sigma_B - \sigma_A)}$ = 0,45; J = 9,85 Hz	
1 (A)	?	11,2	0,49	11,5	11,6	0,40
2 (A)	1,5 ^{a)}	3,3	0,71	2,0 ^{a)}	4,2	0,59
3 (A)	0 ^{a)} →(443,0 Hz)	0	1,00	0 ^{a)} →(443,0 Hz)	0	1,00
4 (A)	- 8,0	- 7,9	1,80	- 7,5	- 7,4	2,01
5 (B)	- 23,25 ^{a)}	- 23,6	2,80	- 17,5 ^{a)}	- 17,7	3,01
6 (B)	- 24,25 ^{a)}	- 24,5	2,51	- 18,5 ^{a)}	- 18,7	2,60
7 (B)	- 32,75	- 32,4	1,49	- 26,25	- 26,1	1,44
8 (B)	- 35,25	- 34,8	1,20	- 28,25	- 29,3	0,99

^{a)} Diese Linien sind im Spektrum nicht in Multipletts aufgelöst, so dass ihre Resonanzfrequenzen abgeschätzt werden mussten.

zeigt ein Spektrum des Azulens (I), das bei 100 MHz aufgenommen wurde¹⁰). In diesem überlagern sich die Spektren der Fünfring- und der Siebenringprotonen nicht mehr, so dass insbesondere sämtliche Signale des Protons H_6 beobachtet werden können. Die Zuordnung eines AB_2X_2 -Spektrums erster Ordnung zu den Protonen H_6 , (H_5 , H_7), (H_4 , H_8) liefert im wesentlichen wiederum die gleichen Parameter wie das 60 MHz-Spektrum der Fig. 1a.

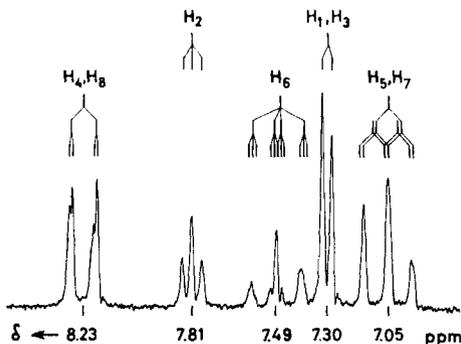


Fig. 4. Protonenresonanzspektrum des Azulens (100 MHz)
Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff

Aus dem Spektrum von III(Me₄) (vgl. Fig. 1b) ist ersichtlich, dass unter dem Einfluss der Methylgruppe in Stellung 1 die «Symmetrie» des Siebenrings, d. h. die Äquivalenz von (H_4 , H_8) bzw. (H_5 , H_7) keine merkbare Störung erleidet und dass demzufolge immer noch auf Grund eines AB_2X_2 - anstatt eines $ABB'X'X'$ -Systems gerechnet werden kann.

Das Spektrum der Protonen $H_6(A)$, $H_7(B)$, $H_5(M)$ und $H_8(X)$ von III(Me₄) wurde unter der Annahme ausgewertet, dass sie ein $ABMX$ -System bilden. Abgesehen von den Kopplungskonstanten $J_{5,6}$, $J_{6,7}$, $J_{7,8}$ und $J_{6,8}$, die aus dem Azulenspektrum erhalten worden waren, lässt sich hier auch die Kopplung zwischen H_5 und H_7 zu $J_{5,7} = 1,0$ bis $1,5$ Hz (in Dimethylsulfoxid) ermitteln¹¹).

Das Spektrum von III(Me₆) kann in guter Näherung als A_2X_2 -System betrachtet werden. An der inneren Flanke der beiden Dublette H_4 , $H_8(A_2)$ und H_5 , $H_7(X_2)$ können weitere Übergänge als Schulter erkannt werden. Sie werden den beiden intensiveren Linien zugeschrieben, die durch Kopplung zwischen H_5 und H_7 ($J_{5,7}$ ca. $1,5$ Hz) entstehen. Die anderen beiden schwachen Linien des Quadrupletts, welche dann in die Aussenflanke des H_4 , H_8 - und des H_5 , H_7 -Dubletts zu liegen kommen, lassen sich nicht beobachten. In den Spektren von III(Me_{4,7}) und III(Me_{1,4} *i*-Pr₇) findet man für die Protonen $H_6(A)$, $H_5(B)$ und $H_8(X)$ ABX -Systeme mit $J_{5,6} = 10,5$ – $11,0$ Hz, $J_{6,8} = 1,5$ – 2 Hz und $J_{5,8} < 0,5$ Hz. Die Kopplung $J_{6,8}$ ist im Spektrum von III(Me_{4,7}) infolge schlechter Auflösung nur als Linienverbreiterung zu erkennen. Die beiden Siebenringprotonen von III(Me_{4,6,8}) und III(Me_{4,8}OMe₆) liefern eine einzelne Linie (A_2 -Spektrum). (Die Spektren von III(Me_{4,8}Ph₆) und III(Me₄Ph_{6,8}) wurden nicht ausgewertet.)

Die Kopplung benachbarter Fünfringprotonen beträgt in den hier untersuchten Verbindungen $4,0$ Hz, ausgenommen in III(Me_{4,8}OMe₆), für das man $3,7$ Hz findet, während für diejenige der benachbarten Siebenringprotonen $9,5$ Hz bis $11,0$ Hz gefunden wurde. Die *meta*-Kopplungskonstanten betragen: $J_{4,6}$, $J_{6,8} = 1,5$ bis $2,0$ Hz, $J_{5,7}$ ca. $1,5$ Hz. Der letztgenannte Wert war eindeutig nur aus dem Spektrum von III(Me₄) zu ermitteln. Die Konstanten $J_{4,8}$ und $J_{5,8}$ können

¹⁰) Das Spektrum wurde uns von Dr. A. MELERA an einer $0,3M$ Lösung in Tetrachlorkohlenstoff auf dem VARIAN-HR-100-Spektrometer in Palo Alto aufgenommen. Die Frequenzen wurden mit der «Wiggle-beat»-Methode unter Benützung eines auf $\pm 0,1$ Hz geeichten Zählers bestimmt.

¹¹) Die Signale überschneiden sich bei 60 MHz sehr stark, eine Überprüfung der Interpretation wird demnächst anhand eines Spektrums bei 100 MHz ausgeführt.

ihrer geringen Größe wegen vernachlässigt werden, wie man anhand der Spektren von III(Me₅) und von III(Me_{1,4}-Pr₇) erkennen kann.

Da die chemischen Verschiebungen der Azulenprotonen eine bemerkenswert starke und je nach der Stellung am Ringsystem deutlich verschiedene Konzentrations- und Lösungsmittel-Abhängigkeit aufweisen, kann die in den Fig. 1 bis 3 getroffene Zuordnung leicht einer Kontrolle unterworfen werden⁸⁾. In Fig. 5 sind einige Verschiebungen der Resonanzfrequenzen von Azulenprotonen aufgezeichnet, welche an Lösungen in Isooctan, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylsulfoxid und flüssigem Schwefeldioxid unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard bei verschiedenen Konzentrationen beobachtet wurden. Die chemischen Verschiebungen der Siebenringprotonen, anhand von 0,15 M Azulenlösungen in Isooctan bestimmt, sind gegenüber denjenigen in Tetrachlorkohlenstoff gemessenen um 4 bis 5 Hz nach tieferer Feldstärke verschoben, diejenigen von H₂ um ungefähr 1 Hz, während die Resonanzfrequenz von H₁ und H₃ praktisch unverändert erhalten bleibt.

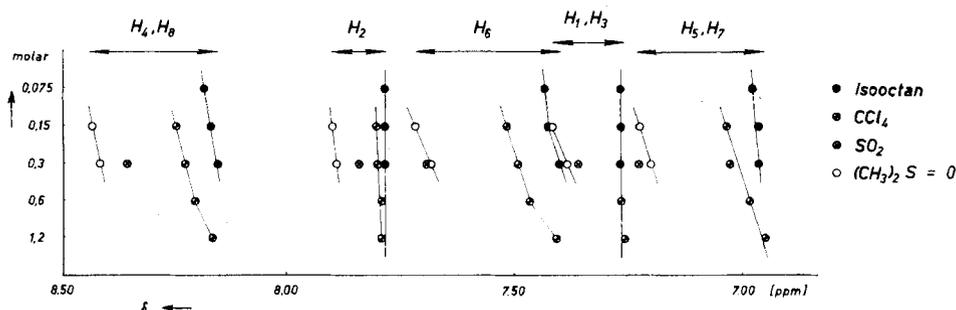
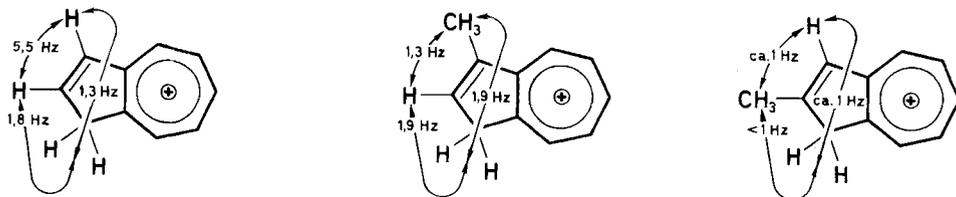


Fig. 5. Lösungsmittel- und Konzentrationseinflüsse auf die Resonanzfrequenzen der Azulenprotonen
Lösungsmittel: Isooctan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefeldioxid, Dimethylsulfoxid. Referenz: Tetramethylsilan (intern)

Für die Fünfringprotonen lässt sich in Isooctan und in Tetrachlorkohlenstoff beim Verdünnen 0,3 M Lösungen auf 0,075 M innerhalb der Messgenauigkeit keine Verschiebung beobachten (siehe Fig. 5). Hingegen beträgt sie für die Siebenringprotonen in Isooctan 1–2 Hz, in Tetrachlorkohlenstoff ca. 3 Hz, in beiden Fällen nach tieferer Feldstärke. Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass auch in den verdünnten Lösungen noch Wechselwirkungen zwischen den Azulenmolekeln auftreten, die sich merkbar auf die Protonenresonanzspektren auswirken. Sie sind in Isooctan deutlich kleiner als in Tetrachlorkohlenstoff und fallen in flüssigem Schwefeldioxid oder in Dimethylsulfoxid sehr stark ins Gewicht.

B. Spektren der konjugaten Säuren

Die chemischen Verschiebungen δ^7 der Ring- und Alkylprotonen sind für die konjugaten Säuren der einzelnen Azulene (Azulenium-Kationen) in der Tab. 5 zusammengestellt worden. Die im Fünfring beobachteten Kopplungskonstanten J sind im nachstehenden Schema angegeben:



Die Fünfringprotonen der Kationen von I, III(Me₄), III(Me₅), III(Me₆), III(Me_{4,7}), III(Me_{4,6,8}), III(Me_{4,8}OMe₆), III(Me_{4,8}Ph₆) und III(Me₄Ph_{6,8}) liefern ein ABX_2 -Spektrum, diejenigen der Kationen von III(Me₁), III(Me₂) und III(Me_{1,4}-Pr₇) ein AX_2Y_3 - bzw. BX_2Y_3 -Spektrum. Je nach

Tabelle 5. Einige δ -Werte der Azulenium-Kationen [ppm]

Kationen aus	Doppelbindungsprotonen in den Kationen vom			Methylengruppe am			Methylgruppe am		
	Typ IV	Typ V	Typ V	C-1 Typ V	C-3 Typ IV	Fünfring	Siebeuring		
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₂	H ₃	H ₂	H ₂		
I	7,70	8,07				4,40			
III(Me ₁)		7,77				4,26		Me ₁ : 2,56	
III(Me ₂)	7,40					4,28		Me ₂ : 2,66	
III(Me ₄)	7,65	7,97	7,83	8,07	4,42	4,28		Me ₄ : 3,20/3,23	
III(Me ₅)	7,57	7,93	ca. 7,58	ca. 7,96	4,30	4,30		Me ₅ : 3,13	
III(Me ₆)	7,61	7,94			4,30	4,32		Me ₆ : 3,13	
III(Me _{4,7})	7,47	7,80	?	?	4,30	4,15		Me ₄ : 3,12/3,05; Me ₇ : 3,08	
III(Me _{1,4} ; i-Pr ₇)		7,56				4,03		Me ₄ : 3,10; i-Pr ₇ : 3,57/1,57	
III(Me _{4,6,8})	7,66	7,80				4,19		Me ₄ , Me ₆ , Me ₈ : 3,03; 3,07; 3,12	
III(Me _{4,8} OMeg)	7,57	7,65				4,12		Me ₄ , Me ₈ : 3,04; -OMeg: 4,30	
III(Me _{4,8} Ph ₆)	7,65	7,87				4,27		Me ₄ , Me ₈ : 3,18; 3,20	
III(Me ₄ Ph _{6,8})					4,35	4,15		Me ₄ : 3,25/3,29	

der Stelle, an der die Protonierung erfolgt, gilt eine der beiden Zuordnungen: $A \rightarrow H_2$, $B \rightarrow H_1$ bzw. H_3 , $X \rightarrow$ Methylenprotonen und $Y \rightarrow$ Methylprotonen.

In den Spektren der Kationen der Azulene III(Me₁) und III(Me_{1,4}ⁱ-Pr₇) findet man eine ausserordentlich starke Kopplung von $1,9 \pm 0,1$ Hz zwischen den Protonen der Methylgruppe und denjenigen der Methylengruppierung^{4c}). Die Methylenprotonen koppeln ausserdem gleich stark mit H₂, so dass ihre Signale in ein Quintuplett mit der Intensitätsverteilung 1:4:6:4:1 aufgespalten sind. Die Kopplung J_{H_2, Me_1} wurde an Lösungen von III(Me₁) und III(Me_{1,4}ⁱ-Pr₇) in Deuterotrifluoressigsäure bestimmt, in denen die Methylenprotonen gegen Deuterium ausgetauscht werden. Die Aufspaltung des Methyldoublets beträgt hier 1,3 Hz. Diese Kopplungskonstanten stimmen mit den beobachteten Aufspaltungen der Pseudo-Quadruplette des Me₁-Signals in den Spektren der Kationen IV(Me₁) und IV(Me_{1,4}ⁱ-Pr₇) überein.

Die Zuordnung, derzufolge die H₂-Signale bei tieferer Feldstärke als die H₁-Signale liegen sollen, wurde anhand von Aufnahmen in deuterierten Säuren bewiesen. Bei den alkylsubstituierten Azulenium-Kationen sind die Resonanzfrequenzen der Doppelbindungsprotonen am Fünfring gegenüber denjenigen des unsubstituierten Azulenium-Kations verschieden stark gegen hohe Feldstärken verschoben. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung von H₂ und H₁, der in II 0,37 ppm beträgt, bleibt in den Kationen aus III(Me₄), III(Me₅), III(Me₆) und III(Me_{4,7}) ungefähr erhalten, während er in den Spektren der Kationen aus III(Me_{4,6,8}) und III(Me_{4,8}OMe₆) deutlich kleiner ist.

Stehen mit einem substituierten Azulene III zwei isomere konjugate Säuren IV und V in vergleichbarer Menge im Gleichgewicht, z. B. III(Me₄) mit IV(Me₄) und V(Me₄) oder III(Me₅) mit IV(Me₅) und V(Me₅), so ist die Identifizierung der relativ stark aufgespaltenen Signale der Doppelbindungsprotonen H₂ und H₁ bzw. H₃ wegen der Überlagerung in den Spektren bei 60 MHz mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Bei der in Tab. 5 und in den Fig. 1d, 2a und 2c zum Teil eingetragenen Interpretation stützt man sich hauptsächlich auf das Intensitätsverhältnis entsprechender Signale von H₁ bzw. H₃ und H₂ der tautomeren Kationen. Die Zuordnung zum Typ IV oder V beruht vor allem auf der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen, deren Signale das gleiche Intensitätsverhältnis aufweisen. Dabei erhält man für die Protonen H₂ und H₁ der Kationen IV(Me₄) und IV(Me_{4,7}) kleinere δ -Werte als für die entsprechenden Protonen H₂ und H₃ der Kationen V(Me₄) bzw. V(Me_{4,7}). Der Unterschied zwischen den H₂-Protonen dieser Kationen vom Typ IV und V ist so klein, dass die Signale der tautomeren Kationen noch dicht ineinanderliegen. Für das H₃-Proton der Kationen vom Typ V ist die Verschiebung hingegen so gross, dass sich seine Signale mit denjenigen des H₂-Protons der Kationen vom Typ IV und V überlagern.

Die Signale der Methylengruppierung, welche durch Protonierung an C-1 bzw. an C-3 der Azulene gebildet wird, liegen zwischen 4,0 und 4,4 ppm. Ihre Aufspaltung durch Kopplung mit den Protonen H₂ und H₁ bzw. H₃ ist nur in einigen Spektren aufgelöst. In den Aufnahmen an Trifluoressigsäurelösungen von III(Me₄), III(Me_{4,7}) und III(Me₄Ph_{6,8}) treten jeweils zwei Methylensignale auf. Das Verhältnis des Signals bei tieferer zu jenem bei höherer Feldstärke beträgt: für III(Me₄) und III(Me_{4,7}) 0,66:1,33, für III(Me₄Ph_{6,8}) 1,44:0,56. Die Methylenprotonen von IV(Me₅) und V(Me₅) geben Anlass zu einem relativ breiten Signal, an welchem keine quantitative Bestimmung des Tautomerieverhältnisses durch Integration wie bei den oben erwähnten Kationen möglich ist. Die Signale der AB-Spektren von H₂ und H₁ bzw. H₃ von IV(Me₅) und V(Me₅) sind besser aufgelöst und aus ihnen lässt sich ungefähr ein Tautomerieverhältnis von 1:1 abschätzen. Bei der Zuordnung der Signale wurde angenommen, dass die δ -Werte von H₂ und H₁ bzw. H₃ in IV(Me₅) und V(Me₅) in gleichem Sinne verschoben sind wie bei den tautomeren Kationen aus III(Me₄) und III(Me_{4,7}).

Die Verschiebung der Methylensignale nach hoher Feldstärke in den methylsubstituierten Azulenium-Kationen gegenüber dem Methylensignal von II (4,40 ppm; vgl. Tab. 5) fällt bei den Kationen aus III(Me₆) (4,32 ppm), III(Me₄), Isomer V (4,42 ppm), III(Me_{4,7}) Isomer V (4,30 ppm) kleiner aus als bei den Kationen aus III(Me₄) Isomer IV (4,28 ppm), III(Me_{4,7}) Isomer IV (4,15 ppm), III(Me_{4,6,8}) (4,19 ppm) und III(Me_{1,4}ⁱ-Pr₇) (4,03 ppm). Vorausgesetzt, dass die niedrigen δ -Werte der Methylengruppe in Stellung 3 vor allem durch die *peri*-ständige Methylgruppe in Stellung 4 verursacht wird, kann man diese Tatsache zur Identifizierung der isomeren Kationen vom Typ IV und V heranziehen. III(Me₄) bzw. III(Me_{4,7}) stehen somit zu zwei Dritteln mit den konjugaten Säuren IV(Me₄) bzw. IV(Me_{4,7}), welche die Methylengruppe in *peri*-Stellung zu Me₄

tragen, und zu einem Drittel mit $V(\text{Me}_4)$ bzw. $V(\text{Me}_4,7)$ mit der Methylengruppe an C-1 im Gleichgewicht.

Im Kation $V(\text{Me}_4)$ liegt bei dieser Zuordnung das Methylsignal bei tieferer Feldstärke (3,23 ppm) als in seinem Isomeren $IV(\text{Me}_4)$ (3,20 ppm). Dies kann der Anisotropie der Doppelbindung im Fünfring zugeschrieben werden, die sich im Isomer $V(\text{Me}_4)$ infolge geringeren Abstandes zur 4-ständigen Methylgruppe stärker auswirkt als im Isomer $IV(\text{Me}_4)$. In gleicher Weise lassen sich, wenn man von anderen Effekten, wie z. B. Änderungen in der π -Elektronenverteilung, abieht, auch die Lage der beiden Methylsignale in $IV(\text{Me}_4,7)$ und $V(\text{Me}_4,7)$ bei 3,05 bzw. 3,12 ppm erklären, die an den Flanken des Signales von Me_7 ($\delta = 3,08$ ppm) auftreten. Die magnetische Äquivalenz der Protonen von Me_7 in $IV(\text{Me}_4,7)$ und $V(\text{Me}_4,7)$, welche auch für die Gruppe Me_5 in $IV(\text{Me}_5)$ und $V(\text{Me}_5)$ (bei $\delta = 3,13$ ppm) beobachtet werden kann, wäre dann vor allem auf den grösseren Abstand zur Doppelbindung des Fünfrings zurückzuführen. Auf Grund der gleichen Betrachtung kann man die Methylensignale bei 4,15 ppm dem Kation $IV(\text{Me}_4\text{Ph}_6,8)$ und diejenigen bei 4,35 ppm dem Kation $V(\text{Me}_4\text{Ph}_6,8)$ zuordnen. Das Fehlen einer Verschiebung der Methylprotonen in $V(\text{Me}_4\text{Ph}_6,8)$ lässt sich dadurch erklären, dass bei der sterisch bedingten, senkrechten Stellung des Phenylkerns relativ zur Ebene des Azulenium-Kations die Methylprotonen bezüglich des Benzolkerns in jene Gegend zu liegen kommen, in der sich der Ringstrom nicht auswirken kann.

Die Siebenringprotonen der Kationen aus II, $III(\text{Me}_1)$, $III(\text{Me}_2)$, $III(\text{Me}_4)$ und $III(\text{Me}_5)$ bilden komplizierte Spektren und wurden nicht ausgewertet (vgl. ^{4c}). Im Spektrum des Kations von $III(\text{Me}_6)$ findet man für die Protonen H_4 und H_5 bzw. H_7 und H_8 ein AB -Spektrum mit einer Kopplungskonstanten von 10,0 Hz sowie ein A_2 -Spektrum. Die Protonen H_5 , H_6 und H_8 von $IV(\text{Me}_1,4^i\text{-Pr}_7)$ geben zwei Signale bei 8,61 und 8,74 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1. Bei den beiden magnetisch äquivalenten Protonen handelt es sich um H_5 und H_6 . Die Protonen H_5 und H_7 der Kationen aus $III(\text{Me}_4,6,8)$, $III(\text{Me}_4,8\text{Ph}_6)$ und $III(\text{Me}_4,8\text{OMe}_6)$ liefern AB -Spektren mit einem δ -Unterschied von 0,12, 0,13 bzw. 0,20 ppm. Die Kopplung beträgt im letzten Fall 3,0 Hz.

Aus den Spektren der Kationen, welche mit den im Siebenring symmetrisch substituierten Azulenen $III(\text{Me}_6)$, $III(\text{Me}_4,6,8)$, $III(\text{Me}_4,8\text{OMe}_6)$ und $III(\text{Me}_4,8\text{Ph}_6)$ im Gleichgewicht stehen, ist ersichtlich, dass sich die δ -Werte von H_4 , H_8 bzw. von H_5 und H_7 unter dem Einfluss der Doppelbindung im Maximum um 0,20 ppm unterscheiden.

Die Struktur des Siebenrings bei den Azulenium-Kationen wurde anhand der Kernresonanzspektren der Kationen II, $IV(\text{Me}_1,4^i\text{-Pr}_7)$ und V, $IV(\text{Me}_4,6,8)$ von DANYLUK & SCHNEIDER^{4c}) bereits eingehend diskutiert. Die δ -Werte der Siebenringprotonen in unserer Kationenreihe liegen zwischen 9,10–8,50 ppm, je nach der Anzahl der Alkylsubstituenten und je nach dem Abstand des betreffenden Protons von diesen. Die ausgesprochen niedrigen δ -Werte der Protonen H_5 , H_7 in $IV(\text{Me}_4,8\text{OMe}_6)$, von 8,20 und 8,00 ppm, sind vorwiegend auf den viel stärkeren + J -Effekt der Methoxygruppe gegenüber demjenigen einer Methylgruppe zurückzuführen. Die mittlere Resonanzfrequenz der Siebenringprotonen von $IV(\text{Me}_6)$ ($\delta = 8,80$ ppm) ist im Vergleich zu derjenigen der Protonen des Tropylium-Kations ($\delta = 9,42$ ppm¹²) um 0,62 ppm nach zunehmender Feldstärke verschoben. Es entspricht dies ungefähr der magnetischen Verschiedenheit, welche zwischen den aromatischen Mesitylen- und Benzolprotonen beobachtet wird ($\Delta\delta = 0,51$ ppm).

C. Bemerkungen

Die Unterschiede, die in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen des Azulens auftreten, werden im allgemeinen auf die inhomogene Ladungsverteilung der π -Elektronen in diesem nicht alternierenden System und auf seinen Ringstrom zurückgeführt. Es ist deshalb zu erwarten, dass eine enge Korrelation zwischen den beobachteten $\delta_{\text{H}\mu}$ -Werten und den π -Elektronendichten q_{μ} , wie sie zum Beispiel aus einer MO-Rechnung hervorgehen, besteht. Dies ist auch bereits wiederholt bestätigt

¹²) Der δ -Wert von 9,42 ppm wurde an einer 0,3M Lösung von Tropylium-fluoroborat, welches uns von Prof. Dr. DREIDING zur Verfügung gestellt wurde, in Trifluoressigsäure mit TMS als internem Standard und einem Wassergehalt von 1 Mol-% bestimmt.

worden (vgl. Tab. 6) ^{4b)} ^{4c)} ^{6b)} ⁸⁾ ¹³⁾. Berechnet man nach dem Verfahren von SPIESECKE & SCHNEIDER ^{6b)} die beobachteten δ_{H_μ} -Werte mittels der Beziehung $q_\mu = \delta_{H_\mu}/10,6$ auf q_μ -Werte, wobei die vorangehende Ringstromkorrektur nach dem Dipol-Dipol-Modell von POPLE ⁸⁾ vorgenommen wird, so erhält man aus den von uns gemessenen Daten q_μ -Werte, welche die bereits bekannten Resultate bestätigen. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen, die sich auf Modelle stützen, in denen die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen berücksichtigt wird, ist so gut wie sie in Anbetracht der zahlreichen Annahmen, die sowohl in die theoretischen Modelle als auch in die Behandlung der experimentellen Grössen eingehen, zu erwarten ist.

Tabelle 6. Vergleich zwischen den nach SPIESECKE & SCHNEIDER ^{6b)} aus den chemischen Verschiebungen des Azulens berechneten π -Elektronendichten mit jenen, die sich nach dem MO-Verfahren ergeben. (Ringstromkorrekturen nach POPLE ⁸⁾)

Stellung	Aus den chemischen Verschiebungen			Aus den MO-Berechnungen		
	a)	b)	c)	d)	e)	f)
2	0,982	0,978	0,977	0,979	0,997	0,988
1, 3	1,059	1,055	1,061	1,096	1,049	1,059
4, 8	0,967	0,968	0,967	0,879	0,908	0,954
5, 7	1,040	1,045	1,041	1,049	1,034	1,011
6	0,993	0,997	0,962	0,948	0,938	0,969
9, 10	—	—	—	1,013	1,042	0,998

a) Diese Arbeit: Spektrum der Fig. 4 (gemessen mittels HR-100, Tetrachlorkohlenstofflösung).

b) DANYLUK & SCHNEIDER ^{4b)}: 7 Mol-% Azulens in Methylchlorid.

c) SPIESECKE & SCHNEIDER ^{6b)}: Werte aus ¹³C-Resonanzfrequenzen.

d) PARISER ¹⁴⁾, e) JULG ¹⁵⁾, f) BROWN & HEFFERNAN ¹⁶⁾.

Unter dem Einfluss substituierender Alkylgruppen erleiden die Protonensignale des Azulenkerns kleine zusätzliche Verschiebungen, die, bezogen auf obiges Bild, zum grössten Teil auf Änderungen in den π -Elektronendichten q_μ an den betreffenden Stellungen zurückgeführt werden müssen. In den Monomethylazulenen sind die Signale (mit Ausnahme derjenigen der Protonen H₇ und H₈ in III(Me₄)¹¹⁾) durchwegs in Richtung höherer Feldstärke verschoben, entsprechend einer Zunahme der π -Elektronendichte an den betreffenden Zentren. Die Signale der Methylprotonen weisen, mit Ausnahme derjenigen von III(Me₄), alle praktisch die gleichen δ_H -Werte auf. In III(Me₄) liegen sie um ca. 1/4 δ -Einheit bei tieferem Feld. Diese Beobachtungen, die in groben Zügen den Erwartungen für den Einfluss von Alkylgruppen entsprechen, sind in den folgenden, schematischen Darstellungen zusammengefasst: (Die $\Delta\delta$ -Werte der Ringprotonen der Alkylazulene, relativ zu denjenigen des unsubstituierten Azulens, wurden mit 100 multipliziert. Ihre Genauigkeit beträgt ± 2 .)

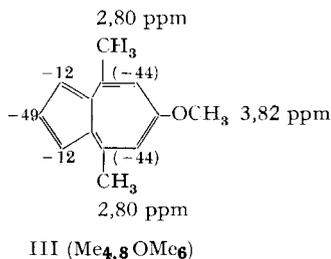
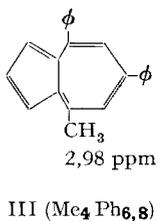
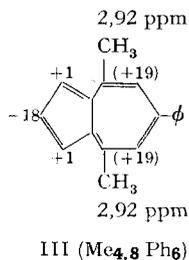
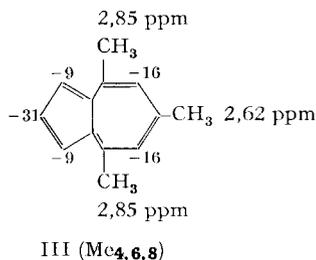
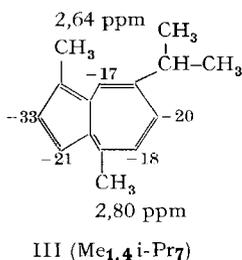
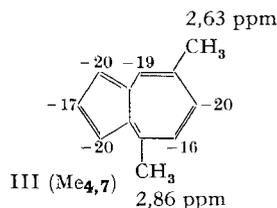
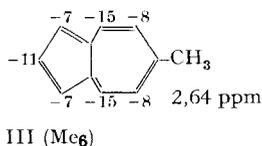
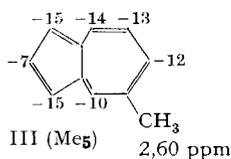
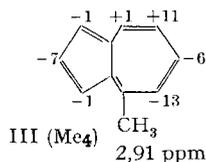
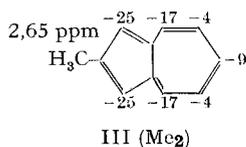
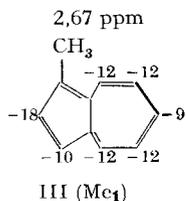
Eine detaillierte Deutung dieser Ergebnisse, d. h. die Berücksichtigung des konjugativen und des induktiven Effekts der Alkylgruppen auf die chemischen Ver-

¹³⁾ G. G. HALL, A. HARDISSON & L. M. JACKMAN, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 101 (1963).

¹⁴⁾ R. PARISER, *J. chem. Physics* 25, 1112 (1956).

¹⁵⁾ A. JULG, *J. Chim. phys.* 52, 377 (1955).

¹⁶⁾ R. D. BROWN & M. L. HEFFERNAN, *Austral. J. Chemistry* 13, 38 (1960).



schiebungen der einzelnen Protonen, verlangt die Einführung zusätzlicher Parameter in das oben erwähnte MO-Modell. Diese Parameter müssen anhand der experimentellen Daten geeicht werden. Es ist deshalb ein etwas umfangreicheres Material notwendig, speziell mehrfach alkylsubstituierte Azulene betreffend, bevor eine solche hinreichend gesicherte Berechnung durchgeführt werden kann.

Vergleicht man die Lage der längstwelligen Absorptionsbande von stark sauren Lösungen alkylsubstituierter Azulene mit den MO-theoretischen Vorhersagen für die Absorptionsspektren der in solchen Medien vorliegenden Kationen, so findet man in all jenen Fällen, in denen sich nur *ein* Kation bilden kann, eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Hingegen lässt sich in solchen Fällen, in denen sich *zwei* isomere konjugate Säuren bilden können, nur dann eine ähnlich gute Übereinstimmung erzielen, wenn man das Vorliegen eines tautomeren

Gleichgewichtes $IV \rightleftharpoons V$ postuliert^{3c}). Eines der wichtigsten Ziele der vorliegenden Arbeit war, diese Hypothese experimentell zu überprüfen.

In der Tab. 7 werden die Verhältnisse verglichen, die sich für das Tautomeriegleichgewicht $IV \rightleftharpoons V$ einerseits aus den Elektronenspektren der entsprechenden Azulene in 50-proz. Schwefelsäure durch den Vergleich mit den Voraussagen der MO-Theorie^{3c}) und andererseits aus den Protonenresonanzspektren in Trifluoressigsäure ergeben. Die Genauigkeit mit der sich das Isomerenverhältnis durch Integration der Methylensignale bestimmen lässt, beträgt ca. 4 Proz. (Wie im Teil B erwähnt wurde, wird das Verhältnis $IV(\text{Me}_5) : V(\text{Me}_5)$ nur durch Integration der AB-Systeme der Fünfringprotonen erhalten.)

Von den Einflüssen die sich auf die relativen Mengen der Kationen vom Typ IV (Protonierung in Stellung 3) und den entsprechenden vom Typ V (Protonierung in Stellung 1) auswirken, seien hier nur drei zur Diskussion gestellt:

a) Die Stabilisierung des Kations durch induktive und konjugative Effekte der Alkylgruppen. Dieser Effekt wirkt sich dahingehend aus, dass bei Abwesenheit sterischer Effekte (siehe b) jenes Kation in überwiegender Masse gebildet wird, das die Alkylgruppen in den Stellungen niedrigster π -Elektronendichte (d. h. höchster positiver Ladung) und höchster Polarisierbarkeit trägt. Demzufolge ist z. B. die Ausschaltung des stabilisierenden Einflusses einer in 1-Stellung stehenden Alkylgruppe durch Protonierung in eben dieser Stellung ungünstig, so dass z. B. aus $\text{III}(\text{Me}_4)$ ausschliesslich $\text{IV}(\text{Me}_4)$ gebildet wird.

Tabelle 7. *Tautomeres Gleichgewicht $IV \rightleftharpoons V$*

A: Aus den Protonenresonanzspektren der vorliegenden Arbeit (Lösungsmittel: Trifluoressigsäure). B: Aus den UV.-Absorptionsspektren, bezogen auf MO-theoretische Voraussagen für die Lage der längstwelligsten Bande (Lösungsmittel: 50-proz. Schwefelsäure)^{3c}). Alle Angaben in Prozenten.

Azulenium-Kation aus	A		B	
	V	IV	V	IV
$\text{III}(\text{Me}_1)$	0	100	0	100
$\text{III}(\text{Me}_4)$	30	70	30	70
$\text{III}(\text{Me}_5)$	50	50	60	40
$\text{III}(\text{Me}_{4,7})$	30	70	20	80
$\text{III}(\text{Me}_{1,8})$			50	50
$\text{III}(\text{Me}_{1,4i\text{-Pr}7})$	0	100	0	100
$\text{III}(\text{Me}_4\text{Ph}_{6,8})$	70	30	—	—
$\text{III}(\text{Me}_{1,4,6,8})$	30	70		
	20 ^{a)}	80 ^{a)}	40 ^{a)}	60 ^{a)}

a) In konz. Schwefelsäure gemessen

b) Zwischen *peri*-ständigen Alkylgruppen (in Stellungen 1,8 und 3,4) besteht in den freien Azulenen, d. h. in der Base, eine deutliche sterische Wechselwirkung, die durch Protonierung an der substituierten Stelle (1 bzw. 3) aufgehoben wird. Der dadurch, relativ zur Protonierung an der unsubstituierten Stelle, erzielbare Energiegewinn kann so gross sein, dass er den Effekt a) ganz oder teilweise kom-

pensiert. Je nach der relativen Grösse der beiden Effekte stellt sich dann ein Gleichgewicht ein, welches in den beiden hier untersuchten Fällen III(Me_{1,8}) und III(Me_{1,4,6,8}) zu einem Verhältnis von ca. 1 : 1 führt.

c) Bemerkenswert ist, dass das Tautomerieverhältnis lösungsmittelabhängig zu sein scheint, wie das Beispiel III (Me_{1,4,6,8}) zeigt¹⁷⁾. Dieser Effekt dürfte auf die verschiedenen Verhältnisse bei der Solvatation der isomeren Kationen zurückzuführen sein. Dieser letztgenannte Effekt macht wahrscheinlich, dass in der Tab. 7 eine bessere Übereinstimmung zwischen den Isomerenverhältnissen nach den beiden obengenannten Methoden für zwei verschiedene Lösungsmittel gefunden wurde, als man vernünftigerweise erwarten darf.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) unterstützt. Ausserdem dankt DORIS MEUCHE der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE für die Gewährung eines Stipendiums.

SUMMARY

The NMR. spectra of the five monomethylazulenes and of some polysubstituted azulenes, as well as those of their conjugate acids (azulenium cations), are recorded. It is shown that protonation of azulenes lacking C_{2v} symmetry leads to a tautomeric equilibrium of two conjugate acids. The position of this tautomeric equilibrium is in essential agreement with the one previously predicted from the UV. spectra on the basis of a MO treatment.

Laboratorium für Organische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Department of Chemistry,
The University of St. Andrews

¹⁷⁾ Private Mitteilung Dr. D. DREYER und Dr. L. REPOGLE.

279. Untersuchungen über die Plastein-Reaktion, VI¹⁾

Einfluss der Kettenlänge und der Endgruppen des Monomeren auf die Kondensierbarkeit^{1a)}

von Helmut Determann, Klaus Bonhard²⁾, Rudolf Köhler und Theodor Wieland

(6. VI. 63)

In dem ersten synthetischen, in Gegenwart von Pepsin kondensierbaren Pentapeptid L-Tyrosyl-L-isoleucyl-glycyl-L-glutamyl-L-phenylalanin (I)³⁾ war die Veränderung der mittelständigen Aminosäuren ohne besonderen Einfluss auf

¹⁾ 5. Mitteilung: H. DETERMANN, O. ZIPP & H. J. TORFF, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

^{1a)} An der Herbstversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft vom 31. VIII. 63 in Sitten vorgebracht; veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

²⁾ Teil der Dissertation K. BONHARD, Universität Frankfurt (Main) 1963, D 30.

³⁾ H. DETERMANN & TH. WIELAND, Makromol. Chem. 44-46, 312 (1961).