

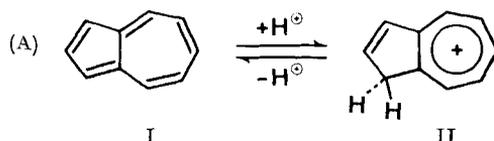
158. Über das «pK» elektronisch angeregter Azulenium-Kationen

von R. Hagen, E. Heilbronner, W. Meier und P. Seiler

(10. VI. 67)

Azulen (I) und einige seiner einfachen Substitutionsderivate bilden die einzige bekannte Ausnahme der Regel, dass die Fluoreszenzemission einer Molekel stets von dem niedrigsten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 zum Grundzustand S_0 erfolgt ($S_1 \rightarrow S_0$) [1]. Sowohl Azulen als auch die bisher untersuchten Alkylazulene weisen nämlich, bei 77°K in einer organischen Matrix eingefroren, einzig die Fluoreszenz $S_2 \rightarrow S_0$ auf, d. h., die Molekeln fluoreszieren ausgehend vom zweiten elektronisch angeregten Zustand ($S_2 = {}^1L_a$ in der Nomenklatur nach PLATT [2]). Ein zweites Beispiel einer $S_2 \rightarrow S_0$ Fluoreszenzemission, beobachtet am Diphenylen, erwies sich als ein durch Spuren von Verunreinigungen hervorgerufenes Artefakt [3].

In letzter Zeit konnte gezeigt werden, dass auch die drei isomeren Benzazulene ausgehend von S_2 emittieren und dass ferner die Fluoreszenzanomalie des Azulens weder durch einen «loose bolt»-Substituenten (z. B. eine Phenylgruppe in Stellung 2) noch durch eine Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung (durch 1,3-Disubstitution mit Bromatomen) behoben wird [4]. Schliesslich hatte man auch schon früher beobachtet [5], dass Lösungen von Azulenen in Medien hoher Protonenaktivität, in denen diese Verbindungen in Form ihrer konjugaten Säuren, der Azulenium-Kationen (II im Falle des Grundkohlenwasserstoffs I) [6], vorliegen, stark grünlich-gelb bis blau fluoreszieren [7].



Das Azulenium-Kation II unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von den analogen konjugaten Säuren alternierender benzenoider Kohlenwasserstoffe: Während nämlich letztere durchwegs bei längeren Wellenlängen absorbieren als die freie Base [8], absorbieren die Azulenium-Kationen bei kürzeren Wellenlängen als die Azulene [9] (Beispielsweise: 1L_b -Bande des Azulens: Anstieg bei 14400 cm^{-1} , längstwellige Ladungstransfer-Bande des Azulenium-Kations [10]: 28700 cm^{-1}). Wie direkt aus der Betrachtung der Diagramme der Fig. 1 hervorgeht, ist als eine der Konsequenzen dieses Sachverhaltes zu erwarten, dass – im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den alternierenden benzenoiden Systemen – die elektronische Anregung das Gleichgewichtssystem (A) zugunsten der freien Base verschiebt. *Dies bedeutet, dass das elektronisch angeregte Azulenium-Kation II* eine stärkere Säure sein sollte als II im elektronischen Grundzustand.* In der vorliegenden Mitteilung soll über erste Versuche einer Bestätigung dieser Voraussage berichtet werden.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Gleichgewichte (A) bis (E), an denen beteiligt sind: A, Azulen (I); B, Guaj-azulen (III); C, Guaj-azulen-3-sulfonsäure (V);

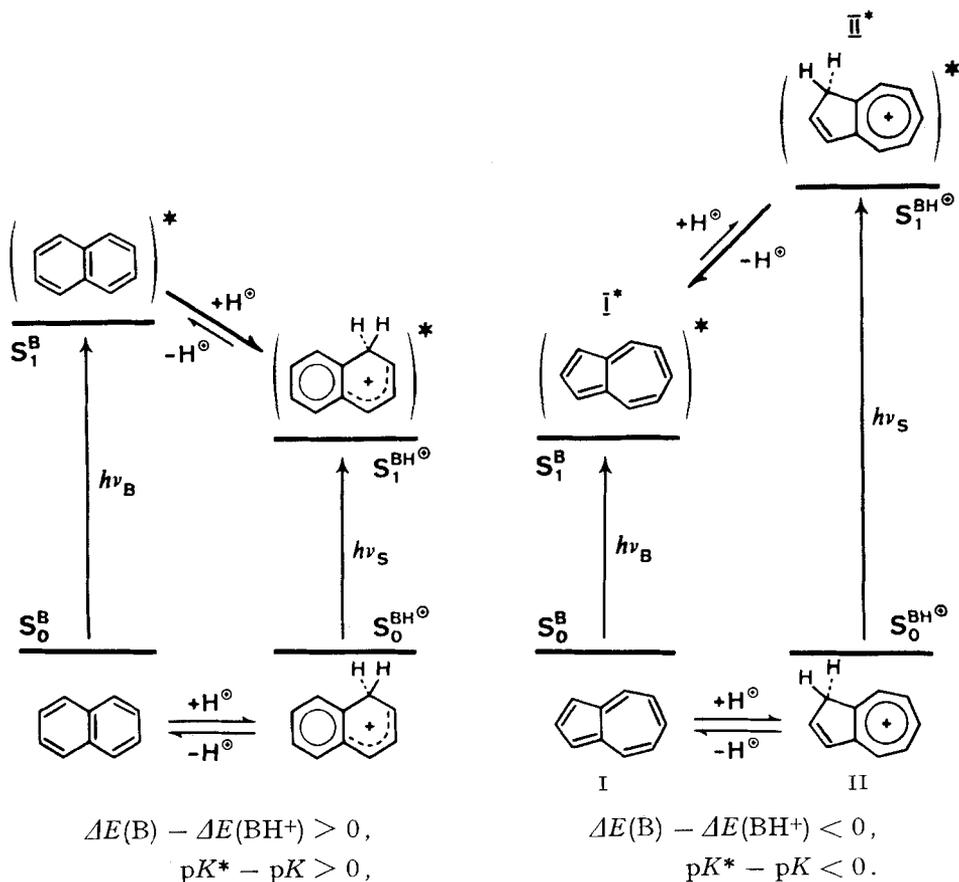


Fig. 1. Schematische Darstellung des Einflusses der elektronischen Anregung auf die Lage des Säure-Base-Gleichgewichtes bei alternierenden, benzenoiden Kohlenwasserstoffen und bei den Azulen

Tabelle 1. A. Charakteristische Daten der beiden längstwelligsten Absorptions-Banden der Basen I, III, V, VII und IX^{a)}

Base	Bande 1L_b				Bande 1L_a			
	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	E (eV)	$\log \epsilon$	λ (nm)	ν (cm^{-1})	E (eV)	$\log \epsilon$
I ^{b)}	580	17200	2,13	2,5	355	28200	3,50	3,6
III ^{b)}	603	16600	2,06	2,6	368	27200	3,37	3,5
V ^{c)}	565	17700	2,19	2,8	370	27000	3,35	3,9
VII ^{c)}	600	16700	2,07	2,9	348	28700	3,56	3,8
IX ^{c)}	575	17400	2,16	2,8	359	27900	3,46	3,6

a) Die Werte betreffen das Maximum der Banden. Der Anstieg für die 1L_b -Bande des Azulens liegt bei ca. 14400 cm^{-1} .

b) Lösungsmittel: Petroläther

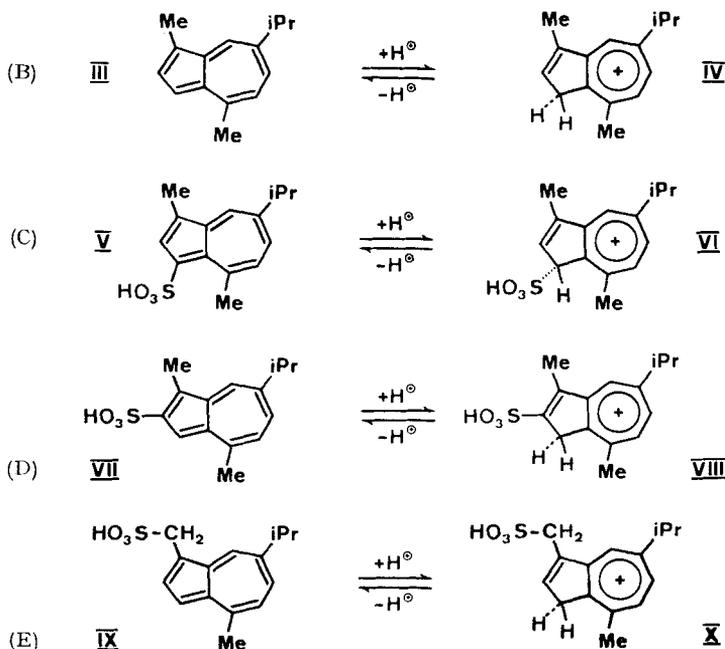
c) Lösungsmittel: Wasser

Tabelle 1. B. Charakteristische Daten der längstwelligsten Ladungstransfer-Bande der konjugaten Säuren II, IV, VI, VIII und X

Säure ^{a)}	Ladungstransfer-Bande				Fluoreszenz		
	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	E (eV)	$\log \epsilon$	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	E (eV)
II	348	28700	3,56	4,1	431	23200	2,88
IV	358	27900	3,46	4,0	459	21800	2,70
VI	362	27600	3,42	3,9	476	21000	2,60
VIII	354	28200	3,50	4,1	463	21600	2,68
X	350	28600	3,55	4,1	448	22300	2,76

^{a)} Lösungsmittel: Trifluoressigsäure

D, Guaj-azulen-2-sulfonsäure (VII); E, (4-Methyl-7-isopropyl-1-azulyl)-methansulfonsäure (IX) [11]. Der Ort der Protonierung ergibt sich eindeutig aus den Protonenresonanzspektren der konjugaten Säuren II, IV, VI, VIII und X in Trifluoressigsäure [11] [12]. In der Tab. 1 sind die charakteristischen Daten der Elektronenspektren der Systeme I bis X angegeben. Sie beziehen sich für die freien Basen auf die beiden längstwelligsten Übergänge (1L_b und 1L_a [2]) und für die konjugaten Säuren auf das Maximum der langwelligsten Ladungstransfer-Bande [10]. Das Maximum der Fluoreszenzintensität wurde anhand von 10^{-4} M Lösungen in Trifluoressigsäure, angeregt durch Licht der 365-nm-Linie eines Quecksilber-Brenners, bestimmt.



Im elektronischen Grundzustand S_0 lassen sich die pK' -Werte der Gleichgewichte (A) bis (E) in der üblichen Weise [13] dadurch bestimmen, dass man die Abhängigkeit

des Verhältnisses der Konzentrationen $[BH^+]$ und $[B]$ von der Protonenaktivität des Lösungsmittels, gemessen durch die HAMMETT'sche H_0 -Funktion, spektrophotometrisch verfolgt. Zu diesem Zweck trägt man den Logarithmus des genannten Verhältnisses gegen H_0 auf:

$$\log ([BH^+]/[B]) = \alpha (pK' - H_0). \quad (1)$$

In (1) bedeutet α eine Proportionalitätskonstante, die für die Indikatoren, welche zur Aufstellung der H_0 -Skala verwendet wurden, definitionsgemäss gleich eins ist. Für die Paare I/II und III/IV findet man allerdings, wie das auch bereits für andere Säure-Base-Paare beobachtet wurde [14], Steigungen α , die deutlich vom theoretischen Wert $\alpha = 1$ abweichen [15], während die restlichen Paare V/VI, VII/VIII und IX/X, bei denen die Basen gut wasserlöslich sind, nahezu $\alpha \approx 1$ liefern. In der Tab. 2 sind die pK' -Werte für die Gleichgewichte (A) bis (E) angegeben, wie sie für Lösungen in wässriger Schwefelsäure gefunden werden. Die Fehlergrenzen der pK' und der Steigungen beziehen sich durchwegs auf eine Sicherheitsschwelle von 95%. Die hier gefundenen Werte weichen geringfügig von den zum Teil in der Literatur bereits veröffentlichten Werten ab: A: $pK' = -0,92$, Steigung = 1,9 [15]; B: $pK' = 1,11$ [6]; C: $pK' = 1,84$ [16]; D: $pK' = -0,35$ [16].

Tabelle 2. pK' -Werte der Gleichgewichte A bis E im elektronischen Grundzustand
Die als Steigung angegebenen Grössen bedeuten $\alpha = -\partial \log ([BH^+]/[B])/\partial H_0$
Lösungsmittelsystem: Schwefelsäure/Wasser

Gleichgewicht	pK'	Steigung α
A I \rightleftharpoons II	$-1,11 \pm 0,03$	$1,81 \pm 0,06$
B III \rightleftharpoons IV	$1,25 \pm 0,07$	$1,80 \pm 0,19$
C V \rightleftharpoons VI	$1,84 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,06$
D VII \rightleftharpoons VIII	$-0,56 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,04$
E IX \rightleftharpoons X	$-0,35 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,11$

Bestrahlt man I, III, V, VII oder IX in sauren Lösungen, deren H_0 -Wert um ca. 2 Einheiten unterhalb des pK' der jeweiligen Verbindung liegt, mit Licht der Wellenlänge 365 nm, so beobachtet man praktisch überhaupt keine Fluoreszenz, obschon unter den genannten Verhältnissen die Gleichgewichte (A) bis (E) zu 99% auf der Seite der konjugaten Säuren II, IV, VI, VIII oder X liegen. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Acidität des Lösungsmittels tritt die Fluoreszenz der konjugaten Säuren auf. Ihre Intensität $I(H_0)$ wächst mit abnehmenden H_0 -Werten, durchläuft in der Gegend zwischen $H_0 = -6$ bis -8 einen Maximalwert und beginnt bei noch negativen Werten von H_0 wieder abzusinken. Bezeichnet man das Verhältnis der Fluoreszenzintensität $I(H_0)$ zur maximalen Fluoreszenzintensität $I(\text{Max.})$ als $Q = I(H_0)/I(\text{Max.})$, so findet man, dass $\log(Q/(1-Q))$ eine lineare Funktion von H_0 ist. Nimmt man an, dass Q ein direktes Mass für die relative Konzentration der elektronisch angeregten konjugaten Säuren II*, IV*, VI*, VIII* und X* ist, so liesse sich dieser lineare Zusammenhang in formaler Anlehnung an die im Grundzustand herrschenden Verhältnisse als Ergebnis eines echten Säure-Base-Gleichgewichtes zwischen den elektronisch angeregten Paaren BH^{*+}/B^* deuten. Man kann dann in Analogie zu (1) einen pK'' -Wert, entsprechend der Formel (2), bestimmen:

$$\log(Q/(1-Q)) = \alpha^* (pK'' - H_0). \quad (2)$$

Die Steigungen α^* der Formel (2) sind durchwegs kleiner als der theoretische Wert $\alpha^* = 1$. In der Tab. 3 sind die Ergebnisse der Bestimmung der pK^{**} -Werte angegeben. Die Fehlergrenzen beziehen sich wiederum auf eine Sicherheitsschwelle von 95%. *Es sei bereits hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die der Formel (2) zugrunde liegende Annahme eines echten Gleichgewichtes zwischen den elektronisch angeregten Säure-Basen-Paaren $BH^{+*}|B^*$ unserer Meinung nach nicht erfüllt ist und den in Tab. 3 enthaltenen Werten demzufolge nicht die Bedeutung eines echten pK -Wertes zukommt.*

Tabelle 3. pK^{**} -Werte und Steigungen α^* der Pseudo-Gleichgewichte A bis E im elektronisch angeregten Zustand, bestimmt nach Formel (2)

Lösungsmittelsystem: Schwefelsäure/Wasser

«Gleichgewicht»	pK^{**}	Steigung $\alpha^* = -\partial \log(Q/(1-Q))/\partial H_0$
A I* \rightleftharpoons II*	- 5,74 \pm 0,09	0,65 \pm 0,05
B III* \rightleftharpoons IV*	- 4,35 \pm 0,12	0,68 \pm 0,07
C V* \rightleftharpoons VI*	- 3,68 \pm 0,12	0,54 \pm 0,06
D VII* \rightleftharpoons VIII*	- 4,64 \pm 0,10	0,63 \pm 0,07
E IX* \rightleftharpoons X*	- 3,95 \pm 0,15	0,64 \pm 0,07

Ein Vergleich der Werte aus den Tab. 2 und 3 ergibt die nachstehenden pK -Differenzen, aus denen man zunächst ungeachtet der oben gemachten Einschränkung folgern darf, dass die elektronisch angeregten Azulenium-Kationen stärkere Säuren sind als im elektronischen Grundzustand:

Säure-Base-Paar	A (I/II)	B (III/IV)	C (V/VI)	D (VII/VIII)	E (IX/X)
$pK^{**} - pK'$	- 4,6	- 5,6	- 5,5	- 4,1	- 3,6

Der Diskussion der Ergebnisse legen wir das in Fig. 2 angegebene Schema zugrunde, wobei wir uns bewusst sind, dass die dadurch zum Ausdruck kommenden Zusammenhänge einer weiteren experimentellen Stützung bedürfen und vorläufig einzig als Arbeitshypothese zu betrachten sind. Es bedeuten B, B* bzw. BH⁺, BH⁺* die Base bzw. die konjugate Säure, im Grundzustand und im elektronisch angeregten

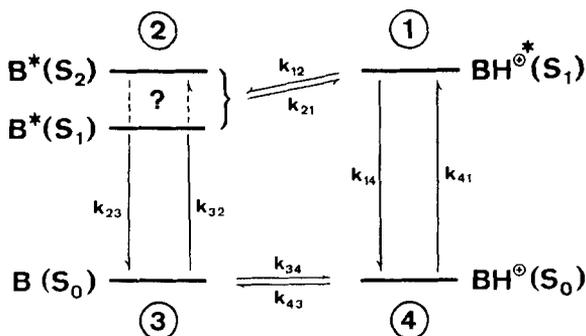


Fig. 2. Schematische Darstellung der Gleichgewichte A bis E im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand

Zustand, wobei für die Base die beiden tiefstliegenden Zustände (S_1 und S_2 , 1L_b und 1L_a nach [2]) global berücksichtigt worden sind. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{ij} sind jeweils erster Ordnung bezüglich der Konzentration der durch den Index i gekennzeichneten Komponente.

Elektronische Anregung und Rückkehr in den Grundzustand. Das durch Fig. 2 charakterisierte System befindet sich in einem stationären Zustand, in welchem durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 365 nm (entsprechend 3,4 eV) pro Zeiteinheit k_{41} $[BH^+]$ -Molekeln der konjugaten Säure BH^+ in den elektronisch angeregten Zustand BH^{+*} promoviert werden. Eine Anregung der freien Base B in den energetisch ungefähr auf gleicher Höhe liegenden Zustand S_2 kann keine Rolle spielen, da die Konzentration von B unter den herrschenden Aciditätsverhältnissen des Lösungsmittels gegenüber der Konzentration von BH^+ vernachlässigbar klein ist und die Oszillatorstärke des Übergangs $S_0 \rightarrow S_2$ der Base ($^1A \rightarrow ^1L_a$) praktisch den gleichen Wert aufweist wie diejenige des Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$ der konjugaten Säure ($k_{32} \approx k_{41}$; vergleiche die $\log \epsilon$ -Werte der Tab. 1).

Die Rückkehr der konjugaten Säure $BH^{+*} \rightarrow BH^+$ in den Grundzustand wird durch k_{14} beschrieben, wobei diese Konstante sowohl die Fluoreszenz als auch nicht strahlende Übergänge umfassen soll. Analog soll die Konstante k_{23} die Rückkehr der Base nach S_0 , ausgehend von S_1 und S_2 , beschreiben. Unter $[B^*]$ soll in der Folge die Gesamtkonzentration der elektronisch angeregten Base, d. h. im Zustand S_1 und S_2 , verstanden werden.

Protonierung und Deprotonierung. Die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_{34} und k_{43} der Protonierung der Base B und der Abspaltung eines Protons aus der Säure BH^+ sind durch die Arbeiten von CHALLIS & LONG [17] bekannt. Die entsprechenden Konstanten k_{12} und k_{21} , die für den elektronisch angeregten Zustand postuliert wurden, sind insofern nicht eindeutig festgelegt, als nicht vorausgesehen werden kann, ob sie den Zustand S_1 oder den Zustand S_2 der konjugaten Base mit dem Zustand S_1 der Säure verknüpfen. In der vorliegenden stark vereinfachenden Darstellung soll angenommen werden, dass beide Wege in die genannten Geschwindigkeitskonstanten eingeschlossen werden können, ohne dass dadurch das Ergebnis unserer Diskussion in prinzipieller Weise verfälscht wird. Dazu kommt, dass dem System sicherlich auch noch der Weg vom Zustand S_1 der Säure BH^+ zum Grundzustand S_0 der Base B über nicht spektroskopische Zustände offensteht, der in unserem Schema nicht berücksichtigt wird, und schliesslich der Weg über die Triplettzustände der Base und/oder der konjugaten Säure. Man könnte sich vorstellen, dass ein solcher Weg der Desaktivierung durch eine geeignete Kombination der Konstanten k_{21} , k_{12} , k_{32} und k_{23} simuliert werden kann.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass in unserer Betrachtung die Möglichkeit nicht miteingeschlossen wurde, dass sich die elektronisch angeregte Säure BH^{+*} in ein Isomeres umlagert, wie dies beispielsweise durch einfache MO-Modelle wahrscheinlich gemacht wird. So zeigen die π -Elektronenenergien, die man für die fünf isomeren konjugaten Säuren des Azulens im ersten elektronisch angeregten Zustand innerhalb des HMO-Schemas berechnet, dass die Isomeren mit der Methylengruppe in Stellung 2 oder 6 bevorzugt sind. Ob eine solche Umprotonierung in der Tat stattfindet, muss erst durch entsprechende Experimente belegt werden.

Unter den hier besprochenen Voraussetzungen wird der in Fig. 2 charakterisierte stationäre Zustand durch folgendes Gleichungssystem beschrieben:

$$\begin{pmatrix} -k_{12} - k_{14} & k_{21} & 0 & k_{41} \\ k_{12} & -k_{21} - k_{23} & k_{32} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} - k_{34} & k_{43} \\ k_{14} & 0 & k_{34} & -k_{43} - k_{41} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [\text{HB}^{+*}] \\ [\text{B}^*] \\ [\text{B}] \\ [\text{BH}^+] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d[\text{HB}^{+*}]/dt \\ d[\text{B}^*]/dt \\ d[\text{B}]/dt \\ d[\text{BH}^+]/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Wie bereits erwähnt, wurden die Konstanten k_{34} und k_{43} von CHALLIS & LONG [17] für Azulen (d. h. Gleichgewicht A) im Gebiet von 1,5 bis 4,0 M Perchlorsäure in Funktion von H_0 bestimmt. In Einheiten von s^{-1} ausgedrückt, besitzen sie bei 7,3 °C die Werte:

$$\begin{aligned} \log k_{34} &= 0,18 - 1,26 H_0, \\ \log k_{43} &= 2,04 + 0,68 H_0, \\ \log(k_{34}/k_{43}) &= 1,94 (-0,96 - H_0). \end{aligned} \quad (4)$$

Nimmt man an, dass die Beziehungen (4) auch für schwefelsaure Lösungen gelten und auf H_0 -Werte von -6 extrapoliert werden dürfen, so findet man, dass in unserem Fall im Gebiet des Fluoreszenzumschlages ($H_0 \approx \text{p}K^{**}$) folgende Grössenordnungen gelten:

$$k_{34} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}, \quad k_{43} \approx 10^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad (5)$$

In der von uns verwendeten Messanordnung werden in das System rund 10^{-7} Mol Photonen pro Sekunde eingestrahlt. Bei einer Konzentration von $[\text{BH}^+] = 3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und einem ϵ -Wert von ca. 5000 der Ladungstransfer-Bande von BH^+ und der 1L_a -Bande von B findet man (unter Berücksichtigung der Geometrie der Messanordnung), dass

$$k_{41} \approx 10^{-1} \text{ s}^{-1}; \quad (k_{41} \approx k_{32}). \quad (6)$$

Ferner gilt unter Annahme spontaner Lichtemission:

$$k_{14} \geq 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad k_{23} \geq 10^6 \text{ s}^{-1}. \quad (7)$$

Unter den Versuchsbedingungen gilt $[\text{BH}^+] \gg [\text{BH}^{+*}] + [\text{B}] + [\text{B}^*]$, so dass $[\text{BH}^+]$ als konstant angesehen werden darf. Die Konzentration der elektronisch angeregten konjugaten Säure $[\text{BH}^{+*}]$ wird maximal ($[\text{BH}^{+*}]_{\text{max}}$), wenn $k_{12} \ll (k_{21} + k_{23})$ ist, d. h., wenn das Proton auch im elektronisch angeregten Zustand nicht mehr abgespalten wird ($[\text{BH}^{+*}]/[\text{BH}^+] = k_{41}/k_{14}$). Setzt man voraus, dass k_{14} nicht von der Protonenaktivität des Lösungsmittels abhängt, so entspricht die relative Fluoreszenzintensität Q der relativen Konzentration $[\text{BH}^{+*}]/[\text{BH}^{+*}]_{\text{max}}$ an elektronisch angeregter Säure. Unter diesen Voraussetzungen über die Grössenordnungen der Konstanten und der Konzentrationen der Reaktionspartner erhält man nach WELLER [18] die Beziehung:

$$\frac{1-Q}{Q} = \frac{k_{12}k_{23}}{k_{14}(k_{21} + k_{23})} \quad (8)$$

An dieser Stelle seien zwei Grenzfälle diskutiert, nämlich A) derjenige, bei dem der Protonenaustausch im elektronisch angeregten Zustand rasch erfolgt, so dass man es weitgehend mit einem echten Gleichgewicht zwischen den angeregten Spezies zu tun hat, und B) jener, bei dem die Rückkehr der elektronisch angeregten Base in den Grundzustand so schnell vor sich geht, dass es nicht zu der Ausbildung eines echten Gleichgewichtes kommen kann.

A) Im ersten Fall ist $k_{21} \gg k_{23}$ und der Ausdruck (8) vereinfacht sich zu

$$\log((1-Q)/Q) = \log(k_{12}/k_{21}) + \log(k_{23}/k_{14}). \quad (9)$$

Nach (2) ist für $H_0 = pK''^*$ der linke Term $\log((1-Q)/Q) = 0$, so dass bei dieser Protonenaktivität $k_{12}/k_{21} = k_{14}/k_{23}$ ist. Der wahre pK^* -Wert ist andererseits durch $k_{12} = k_{21}$ definiert. Bezeichnet man den H_0 -Wert, für den diese Bedingung erfüllt ist, als pK'^* , so gilt:

$$pK''^* - pK'^* = (1/\beta) \log(k_{14}/k_{23}), \quad (10)$$

wobei angenommen wurde, dass weder k_{14} noch k_{23} von H_0 abhängen und β eine dem Faktor α von (1) analoge Steigung in der Beziehung $\log([BH^+]/[B^*]) = \beta(pK'^* - H_0)$ darstellt. Die Grösse der Differenz (10) ist schwer zu schätzen, kann aber nur einige wenige Einheiten betragen.

B) Im zweiten Fall erfolgt die Energieabgabe der Base B^* , d. h. ihre Rückkehr in den Grundzustand B, wesentlich rascher als die Protonenanlagerung, so dass $k_{21} \ll k_{23}$. Dadurch vereinfacht sich der Ausdruck (8) zu

$$\log((1-Q)/Q) = \log k_{12} - \log k_{14}. \quad (11)$$

Am Ort $H_0 = pK''^*$ ist dann $k_{12} = k_{14}$.

Die Steigungen α^* werden für die beiden Fälle verschieden vorausgesagt, wobei allerdings zu bemerken ist, dass sich eine solche Voraussage auf eine Reihe arbiträrer Annahmen stützt. Diese sind, dass k_{14} und k_{23} unabhängig von H_0 sind und dass k_{12} und k_{21} auf gleiche Art von H_0 abhängen wie k_{43} und k_{34} (Vgl. (4)). Unter diesen Voraussetzungen erhält man für Azulen im erstgenannten Fall ($k_{21} \gg k_{23}$) eine Steigung $\alpha^* = 1,9$, im zweiten ($k_{21} \ll k_{23}$) eine solche von $\alpha^* = 0,7$. Dieses Ergebnis würde bereits darauf hindeuten, dass unseren Messungen der zweite Mechanismus B) zugrunde liegt.

Diese Zuordnung wird durch die Tatsache gestützt, dass die nach der von FÖRSTER [19] vorgeschlagenen Formel berechenbare Differenz $\Delta pK = pK^* - pK$ auch nicht näherungsweise mit der Grösse $pK''^* - pK'$ übereinstimmt. In der Formel (12) sind $\Delta E(B)$ und $\Delta E(BH^+)$ die 0-0-Übergangsenergien der Base und ihrer konjugaten Säure, und pK^* bzw. pK die auf die pH-Skala bezogenen echten pK -Werte.

$$\Delta pK = pK^* - pK = \frac{\Delta E(B) - \Delta E(BH^+)}{2,3 RT}. \quad (12)$$

Der Formel (12) liegt ferner die Annahme zugrunde, dass die Entropieänderung für das Gleichgewicht im elektronisch angeregten Zustand gleich jener im Grundzustand ist. Die Lage der 0-0-Übergänge in den uns interessierenden Systemen ist nicht eindeutig festlegbar. Für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ der freien Base I kann der Anstieg der 1L_b -Bande bei $14\,400 \text{ cm}^{-1}$, für $S_0 \rightarrow S_2$ etwa $28\,000 \text{ cm}^{-1}$ (dem Mittel aus der Lage des Fluoreszenzmaximums und dem Maximum der 1L_a -Bande) angesetzt werden. Der Schnittpunkt der längstwelligeren Ladungstransfer-Bande der konjugaten Säure II und der Fluoreszenzbande liegt bei ca. $27\,000 \text{ cm}^{-1}$. Auf Grund dieser Werte berechnet man nach (12) $\Delta pK = -26$ oder $\Delta pK = +2$, wenn man annimmt, dass der S_1 -Zustand von II entweder mit dem S_1 -Zustand von I oder dem S_2 -Zustand von I im Gleichgewicht steht.

Dieses Ergebnis zeigt aber, dass die Hypothese A) des Vorliegens eines quasi-Gleichgewichtes im Zustand S_1 kaum aufrecht erhalten werden kann (vgl. Formel (9)). Wie in (10) hergeleitet, ist unter den dort gemachten Annahmen der Abstand $pK''^* - pK'^* = (1/\beta) \log(k_{14}/k_{23})$. Da sich k_{14} und k_{23} kaum um mehr als etwa vier

Zehnerpotenzen unterscheiden können und ausserdem angenommen werden darf, dass analog wie in (1) für α auch $\beta \approx 2$ gilt, wird man erwarten, dass pK'^* nicht wesentlich mehr als etwa zwei Einheiten in positiver oder negativer Richtung von pK''^* entfernt liegt. Das verweist das pK'^* in das Intervall $H_0 = -4$ bis -8 . Diese Werte sind aber unvereinbar mit den beiden über die Relation (12) aus den ΔpK errechneten Grössen $pK^* = +2$ (Gleichgewicht mit S_2 der Base) und $pK^* = -26$ (Gleichgewicht mit S_1 der Base).

Schliesslich lässt sich auch der Mechanismus B) näher präzisieren. Ist die Protonenanlagerung im angeregten Zustand, verglichen mit der strahlungslosen Desaktivierung, langsam, dann gilt beim pK''^* , dass $k_{12} = k_{14}$, wobei für beide Konstanten ca. 10^7 s^{-1} als untere Grenze eingesetzt werden darf. Wenn nun k_{12} beim pK'^* etwa die gleiche Grössenordnung aufweist wie k_{43} beim pK' , nämlich 10^{-2} s^{-1} , dann muss pK'^* bei wesentlich negativeren H_0 -Werten liegen als pK''^* , da k_{12} mit abnehmender Protonenaktivität nur zunehmen kann. Demzufolge ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Deprotonierung der Säure BH^{+*} , ausgehend vom elektronisch angeregten Zustand S_1 von BH^{+*} , zum zweiten angeregten Zustand S_2 der Base B^* führt.

Auf einen prinzipiell anderen Lösungsmechanismus ist von WELLER [20] hingewiesen worden: Einfang eines Elektrons aus dem Lösungsmittel durch das elektronisch angeregte Azulenium-Kation, wodurch dieses in ein (eventuell angeregtes) Radikal übergeht, welches während des Einfangprozesses oder nach diesem durch strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand zurückfällt und das überzählige Elektron wieder an die Umgebung abgibt. Versuche mit substituierten Tropylium-Kationen haben gezeigt [21], dass solche Systeme in der Tat eine H_0 -Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung aufweisen, die weitgehend derjenigen entspricht, die für die Azulenium-Kationen beobachtet wurde. Trotzdem glauben wir, dass dieser Mechanismus im uns hier interessierenden Fall nur eine untergeordnete Rolle spielt, da die Deprotonierung des elektronisch angeregten Azulenium-Kations zum Azulen im Grundzustand in zwischen durch blitzlichtphotolytische Untersuchungen bestätigt werden konnte [22].

Experimentelles. – 1) pK' -Messungen im Grundzustand. Die pK' -Werte von Azulen (I), Guaj-azulen (III) und den drei Guaj-azulensulfonsäuren V, VII und IX wurden im System Schwefelsäure/Wasser spektroskopisch bestimmt. Für diese Systeme sind die H_0 -Werte bis zu 99-proz. Schwefelsäure bekannt [23]. Bei den drei Guaj-azulensulfonsäuren wurde die Abnahme des Maximums im sichtbaren Spektralbereich in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration gemessen. Da Azulen und Guaj-azulen in Wasser schlecht löslich sind, wurde für Azulen die Abhängigkeit der optischen Dichte von der Schwefelsäurekonzentration bei 314 nm, für Guaj-azulen bei 358 nm bestimmt.

Ausgehend von zwei Lösungen gleicher Konzentration (z.B. in Wasser und in 40-proz. Schwefelsäure) wurden volumetrisch verschiedene Mischungen hergestellt. Bei den oben angegebenen Wellenlängen wurden die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit des H_0 -Wertes der Lösung auf einem ZEISS-Quarz-Spektralphotometer PMQ II bestimmt. Die grösste Extinktion wurde jeweils gleich 1,00, die kleinste gleich Null gesetzt. Für die genannten fünf Verbindungen wurden die Regressionsgeraden

$$\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]} = \frac{c - [\text{BH}^+]}{[\text{BH}^+]} = f(H_0)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Für die Regressionsrechnung wurden nur jene Messpunkte berücksichtigt, für die $\log(c - [\text{BH}^+])/[\text{BH}^+] \leq |1|$ ist. Die grösste und die kleinste Extinktion sowie ein weiterer Punkt in der Nähe des pK' -Wertes wurden in einer zweiten un-

abhängigen Messung überprüft, wobei eine Abweichung von weniger als 1 Prozent festgestellt wurde.

2) pK^{**} -Messung im elektronisch angeregten Zustand. Für die Bestimmung des pK^{**} -Wertes wurde die Abnahme des Fluoreszenzmaximums der konjugaten Säure in Abhängigkeit von H_0 gemessen. Als Anregungslicht diente die Linie bei 365 nm einer Hochdruck-Quecksilberlampe, als Standard ein Uranglas (Ausschlag bei 530 nm 80,9 relative Einheiten). Die Messmethodik und die Bestimmung der Regressionsgeraden waren analog der unter 1) beschriebenen. Aus den voneinander unabhängig ausgeführten und ausgewerteten Messungen wurden das pK^{**} und die Steigungen der Regressionsgeraden bestimmt. Der Fehler vergrössert sich hier etwas, weil die maximale Fluoreszenzintensität nur auf ca. 4% genau bestimmt werden konnte. Die derart bestimmten pK^{**} -Werte und die Steigungen der Regressionsgeraden sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität in stark konzentrierter Schwefelsäure wurde hier nicht weiter untersucht, da sie die pK^{**} -Messungen kaum beeinflussen dürfte. Unter der Einwirkung des Anregungslichtes der Hochdruck-Quecksilberlampe zersetzen sich die Säuren V und VII sehr schnell, die anderen drei untersuchten Verbindungen langsamer. Die Guaj-azulensulfonsäure V lieferte in Schwefelsäure, deren H_0 -Werte auf der negativen Seite des entsprechenden pK^{**} -Wertes liegen, ein Produkt, das, verglichen mit dem Fluoreszenzmaximum der Guaj-azulensulfonsäure V bei $21\,000\text{ cm}^{-1}$, ein viel intensiveres Fluoreszenzmaximum bei $19\,500\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Bei H_0 -Werten auf der positiven Seite von pK^{**} verfärbt sich die Lösung von V bei der Bestrahlung sehr schnell nach gelb, und anstelle des Fluoreszenzmaximums bei $21\,600\text{ cm}^{-1}$ entsteht ein neues, intensiveres Fluoreszenzmaximum bei $20\,300\text{ cm}^{-1}$. Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei diesen photochemischen Reaktionen gleichzeitig mehrere Produkte entstehen (weitere exper. Angaben in [12]).

Herrn Prof. Dr. A. WELLER danken wir recht herzlich für zahlreiche Anregungen und für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit.

Die Untersuchungen wurden von der Firma J. R. GEIGY, Basel, unterstützt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen. Ferner ist diese Abhandlung Teil des Projektes Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS.

SUMMARY

It is shown that azulonium cations in the first electronically excited state S_1 are stronger acids than in the ground state S_0 . Their apparent pK^{**} , obtained from the H_0 -dependence of the quenching of the azulonium cation $S_1 \rightarrow S_0$ fluorescence does not correspond to a true acid-base equilibrium in the electronically excited state S_1 . The pK^{**} values are kinetically controlled, the rate of reprotonation of azulene in the S_1 state being too low to compete with the internal conversion to S_0 .

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. BEER & H. C. LONGUET-HIGGINS, J. chem. Physics 23, 1390 (1955); G. VISWANATH & M. KASHA, *ibid.* 24, 574 (1955). Zusammenfassende Darstellung: N. J. TURRO, Molecular Photochemistry, New York, Amsterdam 1965, 61.
- [2] J. R. PLATT, J. chem. Physics 17, 484 (1949). H. B. KLEVEN & J. R. PLATT, *ibid.* 17, 470 (1949).
- [3] J. HILFERN, Trans. Faraday Soc. 61, 605 (1965); R. M. HOCHSTRASSER & R. D. McALPINE, J. chem. Physics 54, 3325 (1966).
- [4] G. BINSCH, E. HEILBRONNER, R. JANKOW & D. SCHMIDT, Chem. Physics Letters, im Druck.
- [5] A. E. SHERNDAL, J. Amer. chem. Soc. 37, 167, 1537 (1915).
- [6] PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, Helv. 35, 1036 (1952).
- [7] W. TREIBS & M. SCHOLZ, Z. physikal. Chem. 212, 118 (1959).
- [8] V. GOLD & F. L. TYE, J. chem. Soc. 1952, 2172; A. V. STUART & E. L. MACKOR, J. chem. Physics 27, 826 (1957); G. DALLINGA, E. L. MACKOR & A. V. STUART, Molecular Physics 7, 123 (1958).

- [9] L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, *Helv.* 35, 2170 (1952).
 [10] W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* 45, 2628 (1962).
 [11] W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* 46, 1929 (1963).
 [12] W. MEIER, Promotionsarbeit ETH, Prom. Nr. 3515, Zürich 1964.
 [13] L. P. HAMMETT, «Physical Organic Chemistry», Kap. IX, New York, London 1940.
 [14] E. M. ARNETT & G. W. MACH, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1177 (1966); 86, 2671 (1964); M. J. JORGENSEN & D. R. HARTTER, *ibid.* 85, 878 (1963).
 [15] F. A. LONG & J. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3340 (1961).
 [16] PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. ZIMMERMANN, siehe: Promotionsarbeit K. ZIMMERMANN, Prom. Nr. 2199, ETH Zürich 1953.
 [17] B. C. CHALLIS & F. A. LONG, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1196 (1965).
 [18] A. WELLER, *Z. Elektrochem.* 56, 662 (1952); *Z. physikal. Chem. N.F.* 75, 438 (1958); *Progr. Reaction Kinetics* 1, 200 (1961).
 [19] TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 54, 531 (1950).
 [20] A. WELLER, persönliche Mitteilung.
 [21] Unveröffentlichte Versuche.
 [22] K. H. GRELLMANN, E. HEILBRONNER, P. SEILER & A. WELLER, in Vorbereitung.
 [23] M. A. PAUL & F. A. LONG, *Chem. Reviews* 57, 1 (1957).

159. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

57. Mitteilung^{1) 2)}

Boromycin

von R. Hütter³⁾, W. Keller-Schierlein, F. Knüsel, V. Prelog, G. C. Rodgers jr.,
 P. Suter, G. Vogel⁴⁾, W. Voser und H. Zähler⁵⁾

(12. VI. 67)

Ein neuer Streptomyceten-Stamm (ETH 28829), welcher der Art *Streptomyces antibioticus* (WAKSMAN *et* WOODRUFF) zugeordnet wurde, produziert ein Antibioticum, das besonders gut mit *Botrytis cinerea* als Testorganismus [2] nachgewiesen und bestimmt werden kann.

Unter dem Einfluss geringer, das Wachstum nur wenig hemmender Konzentrationen des Antibioticums bildet *Botrytis cinerea* an Stelle langer, nur leicht gekrümmter und in grossen Abständen sich verzweigender Hyphen abnorme, stark gewellte und sich besenartig verzweigende Hyphen. Ähnliche morphologische Veränderungen können auch von Griseofulvin, Scopamycin [2] und Cyanein (Brefeldin A) [3] hervorgerufen werden.

Aus dem Mycel des in submersen Kulturen gezüchteten Mikroorganismus lässt sich das Antibioticum mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Die eingengten Extrakte wurden durch Verteilung zwischen Petroläther und wässrigem Methanol vorgereinigt, worauf das reine Antibioticum durch Chromatographie an Kieselgel oder durch CRAIG-Verteilung und nachfolgende Chromatographie an Kieselgel erhalten werden konnte.

¹⁾ Herrn Professor F. WESSELY, Wien, zum 70. Geburtstag gewidmet.

²⁾ 56. Mitteilung: [1].

³⁾ Jetzt Mikrobiologisches Institut der ETH, Zürich.

⁴⁾ Jetzt Boston College, Department of Chemistry, Chestnut Hill, Mass.

⁵⁾ Jetzt Institut für Mikrobiologie der Universität Tübingen.