

### 4. Spektroskopische Eigenschaften alkylsubstituierter Diazulyle (Die photochemische Darstellung des 3,3' und des 2,2'-Di-guaj-azulyls)

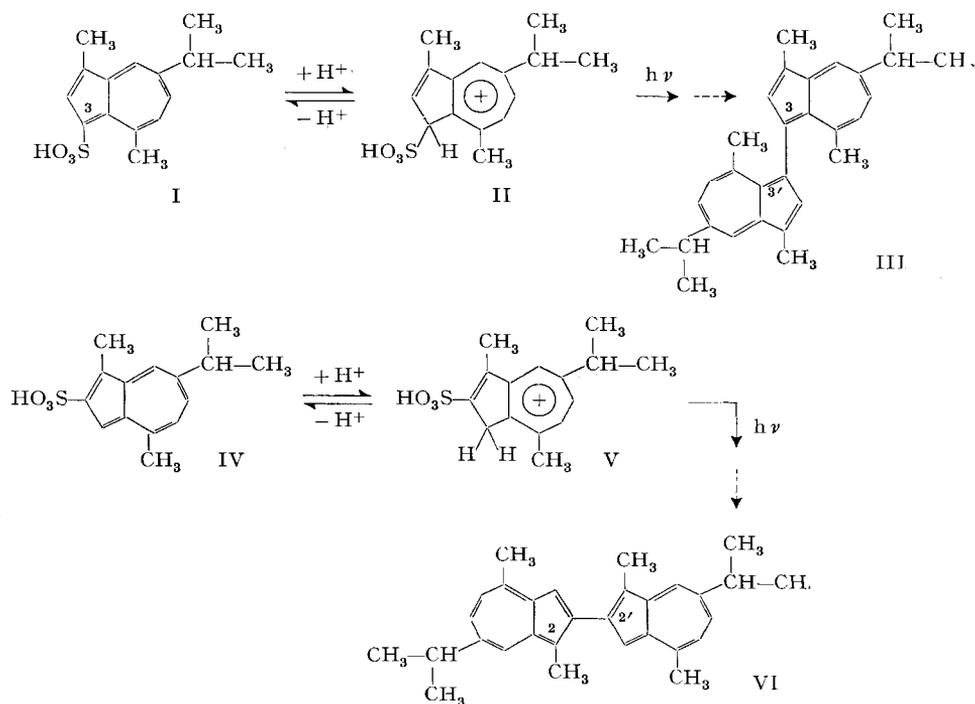
von R. Hagen, E. Heilbronner und P. A. Straub

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(10. XI. 67)

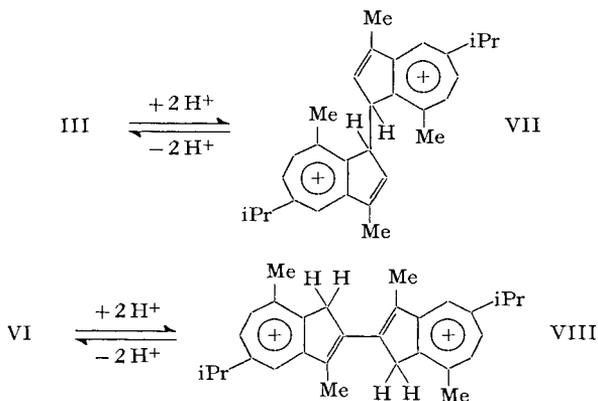
*Summary.* Irradiation with light of 366 nm wave-length of guay-azulene-2-sulfonic acid (IV) or of guay-azulene-3-sulfonic acid (I) dissolved in concentrated sulfuric acid yields 2,2'-di-guaj-azulyl (VI) or 3,3'-di-guaj-azulyl (III) respectively. The nmr and electronic spectra of III and VI and of their conjugate acids are recorded. The essential features of the electronic spectra of III and VI can be understood in terms of a model based on SIMPSON's «independent system approach».

In einer vorhergehenden Arbeit haben wir über die photochemische Darstellung von 2-Hydroxy-guaj-azulen und 2-Methoxy-guaj-azulen durch Einwirkung von Licht der Wellenlänge um 366 nm auf Guaj-azulen-2-sulfosäure (IV) [1] in 40-proz. wässriger bzw. 60-proz. methanolischer Schwefelsäure berichtet [2]. Führt man nun die Belichtung von IV oder von Guaj-azulen-3-sulfosäure (I) in 96-proz. wässriger Schwefelsäure unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen durch, so erhält man neben nicht identifizierten Produkten das 3,3'-Di-guaj-azulyl (III) bzw. das 2,2'-Di-guaj-azulyl (VI).



In einem Medium derart hoher Protonenaktivität ( $H_0 \sim -10$ ) liegen I und IV in Form ihrer konjugaten Säuren II bzw. V vor, deren Struktur durch ihr Protonenresonanzspektrum sichergestellt werden konnte [1]. Obschon Azulenium-Kationen im elektronisch angeregten Zustand wesentlich stärkere Säuren sind als im Grundzustand [3] ( $pK^*$  negativer als  $pK$ ), ist die Acidität von 96-proz. Schwefelsäure gross genug, um eine Abspaltung des Protons bei der Belichtung zu verhindern (scheinbare  $pK$ -Werte von II und V im elektronisch angeregten Zustand:  $pK^{**}$  (II) =  $-3,7 \pm 0,1$ ;  $pK^{**}$  (V) =  $-4,6 \pm 0,1$  [2]). Über den Mechanismus der lichtinduzierten Bildung von III und VI kann noch nichts ausgesagt werden.

Die Produkte III und VI (Isolierung s. exper. Teil) liegen im Reaktionsmedium als diprotonierte Dikationen VII bzw. VIII vor, deren Struktur aus den weiter unten zu besprechenden Protonenresonanzspektren abgeleitet werden kann.



Die Systeme III und VI bestehen aus zwei Azulenkernen, die direkt über eine sogenannte «non-essential»-Doppelbindung, analog wie die Phenylkerne im Biphenyl miteinander verknüpft sind. Während das Dikation VII aus zwei miteinander verbundenen aber nicht konjugierenden Azulenium-Kationen [4] besteht, besitzt das Dikation VIII ein durchkonjugiertes, doppelt positives  $\pi$ -Elektronensystem, das sich über 18 Zentren erstreckt.

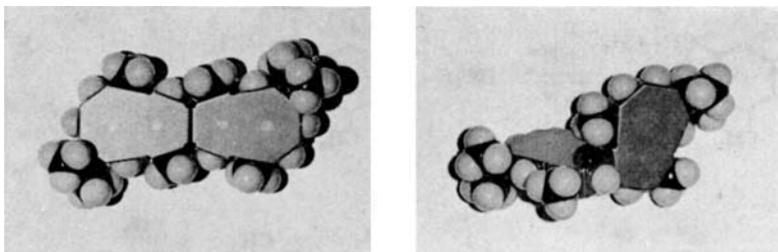


Fig. 1. Kalottenmodelle des 2,2'-Di-guaj-azulyls (VI) und des 3,3'-Di-guaj-azulyls (III)

Kalottenmodelle (vgl. Fig. 1) oder DREIDING-Modelle mit aufgesteckten Wasserstoff-VAN DER WAALS-Radien [5] zeigen, dass VI und VIII in ebenen Konformationen

vorliegen können, wenn die beiden 1-ständigen Methylgruppen bezüglich der Bindung 2-2' *anti* zueinander liegen, wie es in den Formeln VI und VIII bereits zum Ausdruck gebracht wird. In dieser Konformation treten im Modell keine Überschneidungen auf, die wesentliche sterische Wechselwirkungen vermuten lassen. Hingegen kann III kein koplanares  $\pi$ -Elektronensystem besitzen, sondern es ist zu erwarten, dass die Ebenen der beiden Azulyl-Kerne praktisch senkrecht aufeinander stehen. Verdrillungswinkel, die kleiner sind als etwa  $60^\circ$ , lassen sich an den Modellen nicht verwirklichen.

Wesentlich schwieriger sind die Verhältnisse beim Dikation VII zu überblicken, da dort grundsätzlich zwei Enantiomere und eine *meso*-Form miteinander im Gleichgewicht stehen können, von denen jede ausserdem in verschiedenen Konformationen vorliegen kann. Modellbetrachtungen zeigen, dass die *meso*-Form aus sterischen Gründen sehr ungünstig ist, während die beiden optisch aktiven Systeme sterisch wenig gehinderte Konformationen besitzen können. Die günstigste Konformation ist in Fig. 2 dargestellt. Dabei liegen die Längsachsen der Azulene Kerne ungefähr parallel, und die Ebenen der beiden Azuleniumkerne bilden miteinander einen Winkel von ca.  $60^\circ$ . In der Folge wurde angenommen, dass das Dikation VII in überwiegender Masse als Racemat der beiden Enantiomere in einer der Fig. 2 entsprechenden Konformation vorliegt.

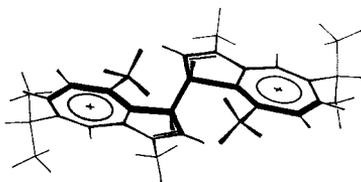


Fig. 2. Konformation des 3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikations (VII)

**Protonenresonanz-Spektren.** – In den Fig. 3 und 4 sind die 100-MHz-Protonenresonanz-Spektren der Lösungen von III und VI in Deuteriochloroform oder in Trifluoressigsäure abgebildet (charakteristische Daten s. Tab. 1 bis 3). Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Protonen stützt sich vor allem auf die bereits bekannten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten alkylsubstituierter Azulene [6]. Lediglich die Signale der Methylgruppen in 1- bzw. 4-Stellung konnten bei den in Deuteriochloroform aufgenommenen Spektren zum Teil nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

Die in Tab. 3 angegebenen Verschiebungen  $\Delta\delta$  der Signale relativ zu denjenigen des Guaj-azulens sind eine wesentliche Stütze der oben getroffenen Annahmen über die wahrscheinlichste Konformation von III und VI. Wie erwartet, sind im 2,2'-Di-guaj-azulyl (VI) die Protonen-Signale ein wenig gegen tieferes Feld verschoben, während diejenigen des 3,3'-Di-guaj-azulyls (III) – infolge der Verdrehung der Azulene Kerne gegeneinander – für Protonen in den Stellungen 2, 5 und 6 und für die Methylgruppe in Stellung 4 gegen höheres Feld verschoben sind. Die letztgenannten Protonen liegen nämlich – wie aus Molekelmodellen hervorgeht, in denen die beiden Azulene Kerne von III um ca.  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind – im abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels des benachbarten Kerns.

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm)*

Lösungsmittel (Lsm.): DC = Deuteriochloroform. TFE = Trifluoressigsäure; Interner Standard: Tetramethylsilan

Verbindung	Lsm.	Me <sub>(1)</sub>	H <sub>(2)</sub>	H <sub>(3)</sub>	Me <sub>(4)</sub>	H <sub>(5)</sub>	H <sub>(6)</sub>	i-Pr <sub>(7)</sub>	H <sub>(8)</sub>
Guaj-azulen	DC	2,63	7,59	7,18	2,78	6,94	7,37	1,32 3,04	8,17
2,2'-Di-guaj-azulyl (VI)	DC	2,69 <sup>a)</sup>	–	7,40	2,85 <sup>a)</sup>	7,03	7,37	1,36 3,10	8,25
3,3'-Di-guaj-azulyl (III)	DC	2,67	7,44	–	2,17	6,75	7,27	1,36 3,05	8,16
Guaj-azulenium-Kation	TFE	2,50	7,53	4,03 <sup>b)</sup>	3,07	8,60	8,60	1,56 3,56	8,73
2,2'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VIII)	TFE	2,52	–	4,48 <sup>b)</sup>	3,13	8,67	8,67	1,59 3,60	8,84
3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VII)	TFE	2,26	6,31	5,26 <sup>c)</sup>	3,49	8,83	8,75	1,60 3,61	8,72

<sup>a)</sup> Zuordnung unsicher<sup>b)</sup> Methylenprotonen in Stellung 3 bzw. 3'<sup>c)</sup> Methinprotonen in Stellung 3 bzw. 3'Tabelle 2. *Kopplungskonstanten (in Hz)*

Lösungsmittel: DC = Deuteriochloroform, TFE = Trifluoressigsäure

Verbindung	Lsm.	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{5,6}$	$J_{5,8}$	$J_{6,8}$
Guaj-azulen	DC		4,0	11,0	?	2,0
2,2'-Di-guaj-azulyl (VI)	DC		–	11,0	?	1,8
3,3'-Di-guaj-azulyl (III)	DC		–	11,0	?	2,0
Guaj-azulenium-Kation	TFE	1,4 <sup>a)</sup>		?		?
3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VII)	TFE	1,4 <sup>a)</sup>		11,7		2,4

<sup>a)</sup> Ermittelt anhand eines Spektrums in DeuterotrifluoressigsäureTabelle 3. *Vergleich der chemischen Verschiebungen*A: Tabellierte Werte:  $\Delta\delta = \delta(\text{Vbdg.}) - \delta(\text{Guaj-azulen})$ ; Lösungsmittel: Deuteriochloroform;B: Tabellierte Werte:  $\Delta\delta = \delta(\text{Vbdg.}) - \delta(\text{Guaj-azulenium-Kation})$ ; Lösungsmittel: TrifluoressigsäurePositives Vorzeichen der  $\Delta\delta$  entspricht einer relativen Lage des Signals des verdoppelten Systems bei höherem Feld.

	Verbindung	Me <sub>(1)</sub>	H <sub>(2)</sub>	H <sub>(3)</sub>	Me <sub>(4)</sub>	H <sub>(5)</sub>	H <sub>(6)</sub>	i-Pr <sub>(7)</sub>	H <sub>(8)</sub>
A	2,2'-Di-guaj-azulyl (VI)	–0,06	–	–0,22	–0,07	–0,09	0,00	–0,04 –0,06	–0,08
	3,3'-Di-guaj-azulyl (III)	–0,04	+0,15	–	+0,61	+0,19	+0,10	–0,04 –0,01	+0,01
B	2,2'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VIII)	–0,02	–	–0,45 <sup>a)</sup>	–0,06	–0,07	–0,07	–0,03 –0,04	–0,11
	3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VII)	+0,24	+1,22	–1,23 <sup>b)</sup>	–0,42	–0,23	–0,15	–0,04 –0,05	+0,01

<sup>a)</sup> Methylenprotonen<sup>b)</sup> Differenz der  $\delta$ -Werte der Methinprotonen von VII und der Methylenprotonen des Guaj-azulenium-Kations

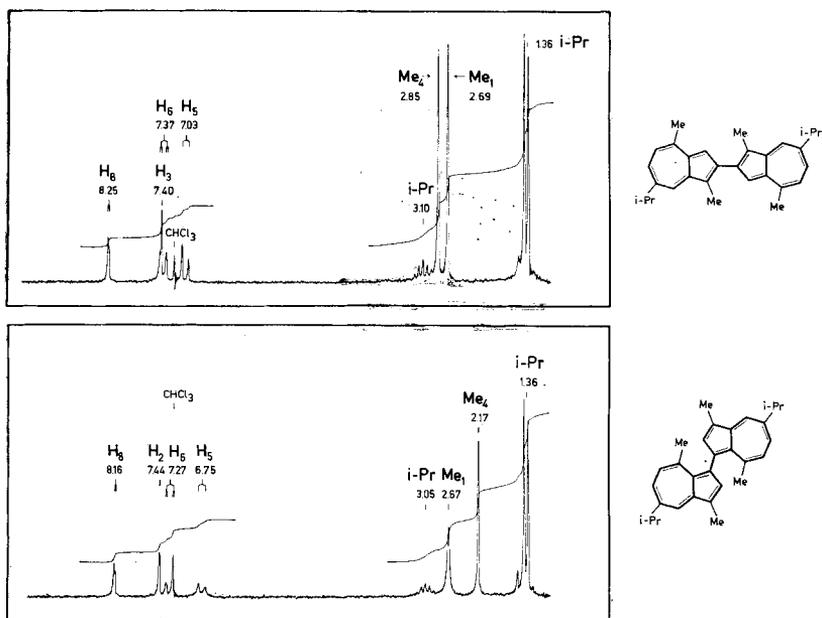


Fig. 3. Protonenresonanzspektrum des 2,2'-Di-guai-azulyls (VI) und des 3,3'-Di-guai-azulyls (III)  
Lösungsmittel: Deuteriochloroform

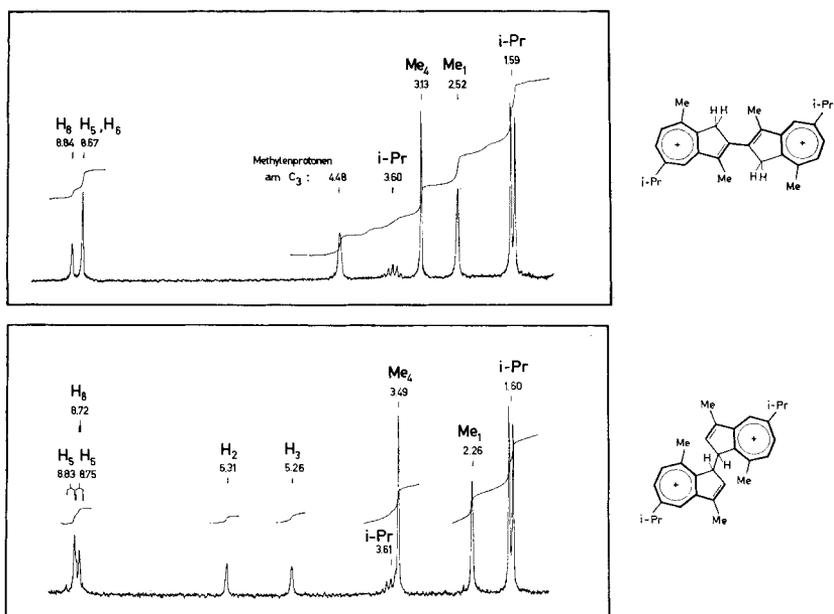
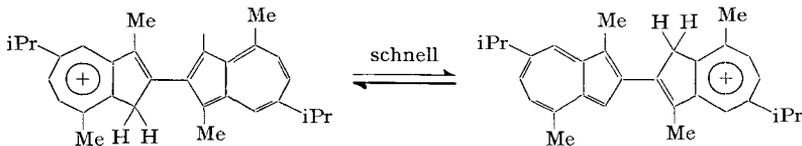


Fig. 4. Protonenresonanzspektrum des 2,2'-Di-guai-azulylium-Dikations (VIII) und des 3,3'-Di-guai-azulylium-Dikations (VII)  
Lösungsmittel: Trifluoressigsäure

Auch die Verschiebungen  $\Delta\delta$  der Signale von VII und VIII relativ zu denjenigen des Guaj-azulenium-Kations sprechen für eine koplanare Anordnung der beiden Azulenium-Systeme in VIII, und sie bestätigen auch die in Fig. 2 postulierte Konformation des Dikations VII. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass in VI die Methylgruppen in Stellung 4 bzw. 4' ungefähr in der Ebene der Doppelbindung des gegenüberliegenden Azuleniumkernes liegen und somit die entsprechenden Signale gegen tieferes Feld verschoben werden. Andererseits liegen die Protonen in Stellung 2 bzw. 2' über dem gegenüberliegenden Azuleniumkern, wodurch das entsprechende Signal, relativ zu seiner Lage im Spektrum des Azulenium-Kations, um 1,22 ppm bei höherem Feld zu liegen kommt.

Im Falle des 3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikations konnten die Kopplungskonstanten innerhalb des Tropyliumrings bestimmt werden. Sie betragen:  $J_{5,6} = 11,7$  Hz und  $J_{6,8} = 2,4$  Hz. Die kleine Kopplungskonstante  $J_{5,8}$  war wegen zu geringer Auflösung nicht messbar. Die Zuordnung der Protonen in Stellung 2 und 3 zu den entsprechenden Signalen wurde durch ein NMR.-Spektrum in Deutero-Trifluoressigsäure sichergestellt. Dabei konnte gleichzeitig die Kopplungskonstante zwischen dem Proton in Stellung 2 und der Methylgruppe in Stellung 1 zu  $J_{1,2} = 1,4$  Hz gemessen werden, was mit der entsprechenden Kopplungskonstante im Guaj-azulenium-Kation [6] genau übereinstimmt. Diese Tatsache ist von Bedeutung, da sie bestätigt, dass die Deuterierung bzw. die Protonierung von III in Stellung 3 und nicht in Stellung 1 der beiden Azulenkerne erfolgt.

Wären III und VI in Trifluoressigsäure nur einfach protoniert, so würden die Protonenresonanz-Spektren der konjugaten Säuren einen schnellen Austausch des folgenden Typs verlangen, da nur so die NMR.-spektroskopische Äquivalenz einander entsprechender Protonen zustande kommen könnte.



Dem widerspricht aber die deutlich erkennbare Kopplung zwischen den Methylprotonen in Stellung 1 und dem aciden Proton in Stellung 3. Es sei auch erwähnt, dass die Elektronenspektren von VII und VIII mit einer Monoprotonierung unvereinbar sind.

**Elektronenspektren.** – In den Fig. 5 und 6 sind die Elektronenspektren der Kohlenwasserstoffe III und VI, der Kationen VII und VIII und – zum Vergleich – des Guaj-azulens und des Guaj-azulenium-Kations dargestellt; für die charakteristischen Daten s. Tab. 4 und 5, wobei durch die Bezeichnung der Banden mit **a**, **b**, **c**, **d** noch keine Zuordnung vorweggenommen werden soll.

Würde zwischen den beiden Teilsystemen (Guaj-azulen bzw. Guaj-azulenium-Kation) in III, VI, VII und VIII keinerlei Wechselwirkung auftreten, dann würden sich auch die Spektren dieser Verbindungen von jenem der Teilsysteme nur darin unterscheiden, dass ihre  $\log \epsilon$ -Werte für alle Wellenlängen um  $\log 2 = 0,3$  höher liegen. Dieses hypothetische Spektrum der wechselwirkungsfrei gekoppelten Systeme ist in

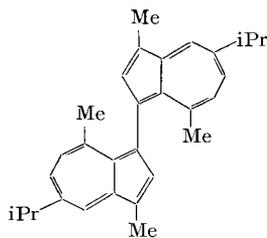
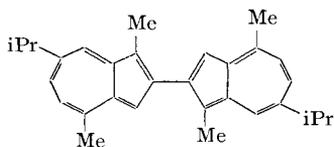
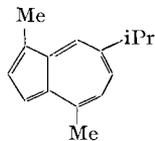
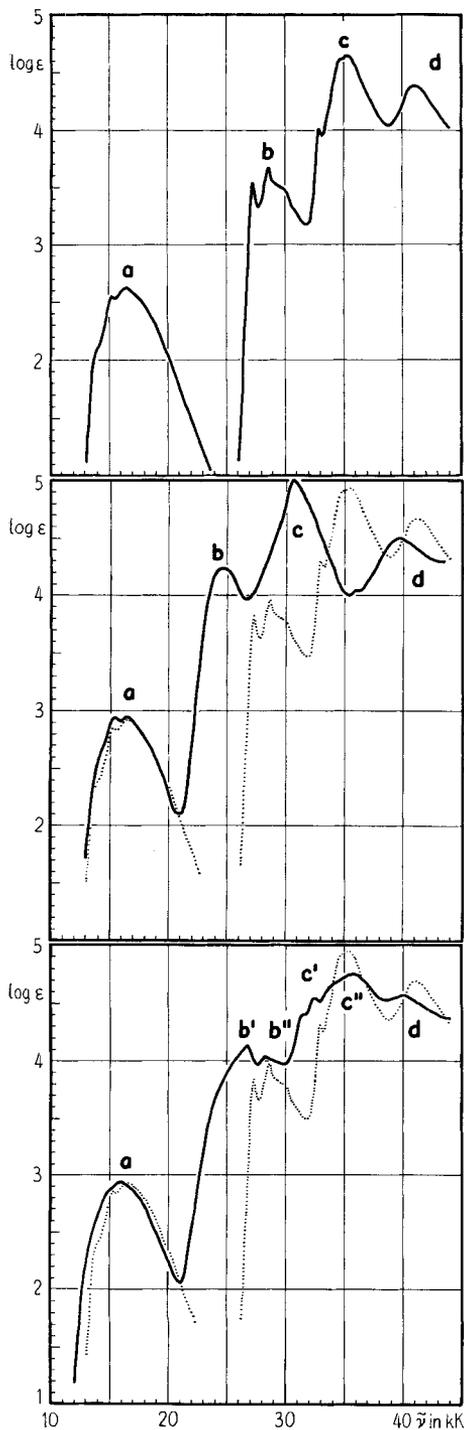


Fig. 5. Vergleich der Elektronenspektren des 2,2'-Di-guaj-azulyls (VI) und des 3,3'-Di-guaj-azulyls (VII) mit dem Elektronenspektrum des Guaj-azulens (III) mit dem Elektronenspektrum des Guaj-azulens. Lösungsmittel: Iso-Octan. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven sind das um  $0,3 = \log 2$  nach positiven  $\log \epsilon$ -Werten verschobene Spektrum des Guaj-azulens.

Fig. 5 und 6 punktiert eingezeichnet worden, so dass die auf Kopplungseffekte zurückführbaren Verschiebungen und Intensitätsänderungen augenfällig werden. Diese Veränderungen sind in der Tab. 6 numerisch zusammengestellt.

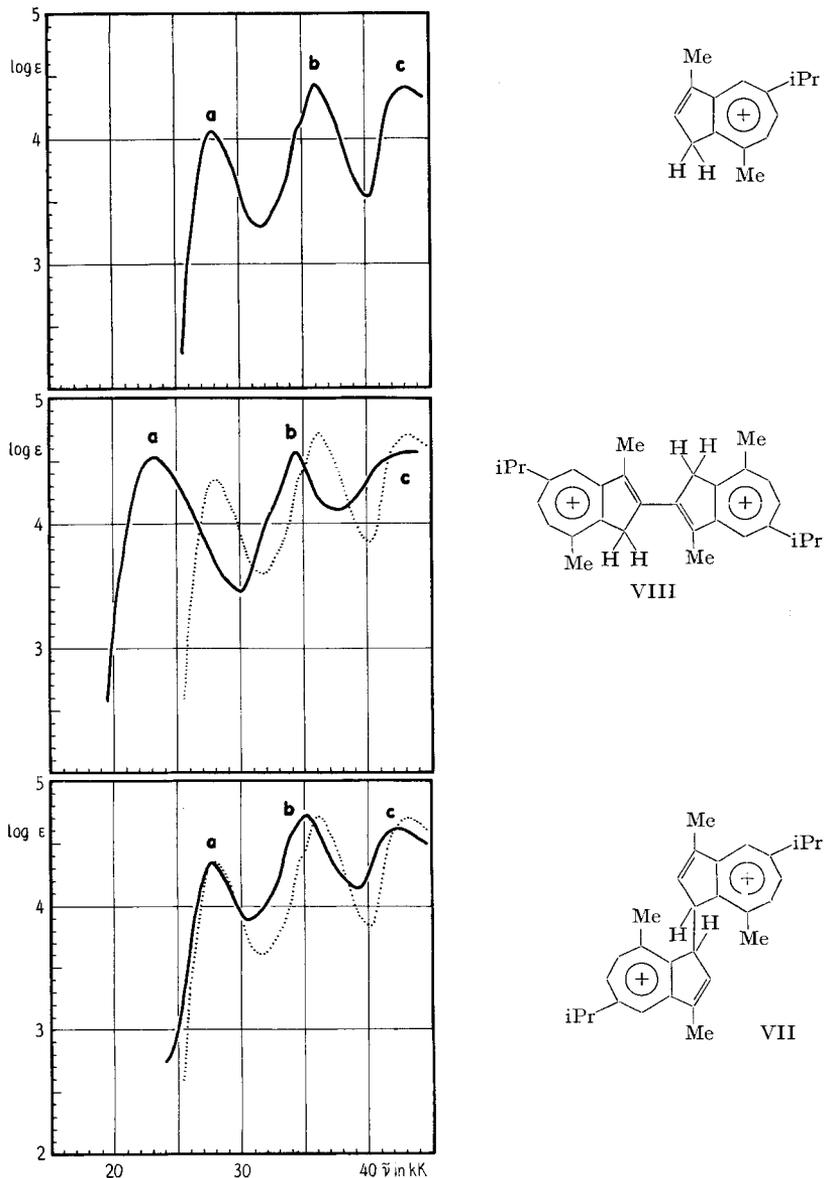


Fig. 6. Vergleich der Elektronenspektren des 2,2'-Di-guaj-azulylium-Dikations (VIII) und des 3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikations (VII) mit dem Elektronenspektrum des Guaj-azulenium-Kations. Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven sind das um 0,3 =  $\log 2$  nach positiven  $\log \epsilon$ -Werten verschobene Spektrum des Guaj-azulenium-Kations.

Tabelle 4. Charakteristische Daten der Elektronenspektren des Guaj-azulens und der Di-guaj-azulyle III und VI (vgl. Fig. 5)

Lösungsmittel: iso-Octan. Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen und sind auf 10 nm, 1000 cm<sup>-1</sup> oder 0,1 eV gerundet.

Bande	Guaj-azulen					3,3'-Di-guaj-azulyl (III)					2,2'-Di-guaj-azulyl (VI)				
	$\lambda_{max}$ nm	$\tilde{\nu}_{max}$ cm <sup>-1</sup>	E eV	$\epsilon$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$ nm	$\tilde{\nu}_{max}$ cm <sup>-1</sup>	E eV	$\epsilon$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$ nm	$\tilde{\nu}_{max}$ cm <sup>-1</sup>	E eV	$\epsilon$	$\epsilon$
<b>a</b>	(~710)	(~14 000)	(1,74)	(~130)		(690)	(14 500)	(1,8)	(~700)		(710)	(~14 000)	(1,7)	(~500)	
	659	15 200	1,88	360		625	16 000	1,98	880		649	15 400	1,91	850	
	602	16 600	2,06	430		375	26 700	3,31	13 400		606	16 500	2,05	900	
<b>b</b>	368	27 200	3,37	3 600		353	28 300	3,51	10 800		405	24 700	3,06	17 200	
	350	28 600	3,55	4 800											
<b>c</b>	(330)	(30 000)	(3,70)	(3 200)		318	31 400	3,89	25 200		326	30 700	3,81	102 000	
	304	32 900	4,08	10 300		309	32 400	4,02	35 000						
	(290)	(34 500)	(4,3)	(40 000)		(290)	(34 000)	(4,2)	(47 000)						
<b>d</b>	284	35 200	4,36	42 500		281	35 600	4,41	56 000						
	244	41 000	5,08	24 000		251	39 800	4,93	36 000		277	36 100	4,48	11 000	
											252	39 600	4,91	31 100	

Tabelle 5. Charakteristische Daten der Elektronenspektren des Guaj-azulenium-Kations und der Di-guaj-azulylium-Dikationen VII und VIII (vgl. Fig. 6)

Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure; Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen und sind auf 10 nm, 1000 cm<sup>-1</sup> oder 0,1 eV gerundet.

Bande	Guaj-azulenium-Kation					3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VII)					2,2'-Di-guaj-azulylium-Dikation (VIII)				
	$\lambda_{max}$ nm	$\tilde{\nu}_{max}$ cm <sup>-1</sup>	E eV	$\epsilon$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$ nm	$\tilde{\nu}_{max}$ cm <sup>-1</sup>	E eV	$\epsilon$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$ nm	$\tilde{\nu}_{max}$ cm <sup>-1</sup>	E eV	$\epsilon$	$\epsilon$
<b>a</b>	357	28 000	3,47	11 400		361	27 700	3,43	22 500		429	23 300	2,89	33 000	
	(290)	(~35 000)	(4,3)	(~13 000)		285	35 100	4,35	52 500		291	34 400	4,26	37 200	
<b>b</b>	277	36 100	4,48	27 600											
	231	43 300	5,37	25 900		236	42 300	5,24	39 500		229	43 700	5,42	36 700	

Tabelle 6. *Verschiebungen und Intensitätsänderungen der Banden in den Elektronenspektren von III, VI, VII und VIII, relativ zu jenen des Guaj-azulens und Guaj-azulenium-Kations*

$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}$  (Bande **x** von X) –  $\tilde{\nu}$  (Bande **x** des Vergleichssystems) in  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta E = E$  (Bande **x** von X) –  $E$  (Bande **x** des Vergleichssystems) in eV.  $\Delta\varepsilon = \varepsilon$  (Bande **x** von X) –  $2\varepsilon$  (Bande **x** des Vergleichssystems);  $V = \Delta\varepsilon/2\varepsilon$  (Bande **x** des Vergleichssystems)

Bande	System				
	III	VI	VII	VIII	
<b>a</b>	$\Delta\tilde{\nu}$	– 600	– 100	– 300	– 4700
	$\Delta E$	– 0,08	– 0,01	– 0,04	– 0,58
	$\Delta\varepsilon$	~ 0	~ 0	+ 300	+ 10200
	$V$	~ 0	~ 0	~ 0	+ 0,45
<b>b</b>	$\Delta\tilde{\nu}$	– 1900	– 3900	– 1000	– 1700
	$\Delta E$	– 0,24	– 0,49	– 0,13	– 0,22
	$\Delta\varepsilon$	+ 3800	+ 7600	– 2700	– 18000
	$V$	+ 0,4	+ 0,8	– 0,05	– 0,3
<b>c'</b>	$\Delta\tilde{\nu}$	+ 400	– 4500	– 1000	+ 400
	$\Delta E$	+ 0,05	– 0,55	– 0,13	+ 0,05
	$\Delta\varepsilon$	(– 29000) <sup>b)</sup>	+ 17000	– 12300	– 15100
	$V$	(– 0,3) <sup>b)</sup>	+ 0,2	– 0,2	– 0,3
<b>c''</b> <sup>a)</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$	– 2800			
	$\Delta E$	– 0,34			
	$\Delta\varepsilon$	(– 50000) <sup>b)</sup>			
	$V$	(– 0,6) <sup>b)</sup>			
<b>d</b>	$\Delta\tilde{\nu}$	– 1200	– 1400		
	$\Delta E$	– 0,15	– 0,17		
	$\Delta\varepsilon$	– 12000 <sup>c)</sup>	– 17000 <sup>c)</sup>		
	$V$	– 0,25 <sup>c)</sup>	– 0,35 <sup>c)</sup>		

<sup>a)</sup> Der Bande **c** des Guaj-azulens sind in III die beiden Banden **c'** und **c''** zuzuordnen (siehe Text).

<sup>b)</sup> Diese scheinbare Reduktion in  $\varepsilon$  rührt von der unter <sup>a)</sup> erwähnten Aufspaltung her. Betrachtet man **c'** und **c''** von III gemeinsam, so findet man für

$$\Delta\varepsilon(\mathbf{c}, \text{III}) = 56000 + 35000 - 2(42500) = +6000, \text{ was einem } V\text{-Wert von } 6000/2 \cdot 42500 = 0,1 \text{ entspricht.}$$

<sup>c)</sup> Siehe Diskussion der Spektren.

**Diskussion der Elektronenspektren.** – Für die Diskussion der Elektronenspektren der Kohlenwasserstoffe III und VI eignet sich SIMPSON'S «Independent System Approach» [7] in idealer Weise. Dieses Modell berücksichtigt einzig die Delokalisation der Energie zwischen zwei Teilsystemen **R** und **S**, die über eine  $\pi$ -Bindung niedriger Bindungsordnung zu einem Gesamtsystem **R–S** verknüpft sind. Die Kopplung besteht nur in der Wechselwirkung der Übergangsdichten bzw. in erster Näherung in derjenigen der Übergangsmomente, die zu den lokal angeregten Zuständen  $\Psi_j(\mathbf{R})$  und  $\Psi_i(\mathbf{S})$  der Teilsysteme **R**, **S** gehören. Im vorliegenden Fall enthalten sowohl **R** als auch **S** das  $\pi$ -Elektronensystem des Azulens, so dass  $\Psi_j(\mathbf{R})$  und  $\Psi_j(\mathbf{S})$  immer paarweise entartet sind.

In der Tab. 7 sind die den lokal angeregten Zuständen  $\Psi_j$  des Azulens bzw. Guaj-azulens entsprechenden Daten zusammengestellt. Dabei wurde die sicher zulässige

Annahme getroffen, dass die drei Alkylgruppen die Sequenz der Zustände  $\Psi_j$  und die Oszillatorstärken  $f_j$  nicht wesentlich beeinflussen und dass man demzufolge die von ZIMMERMANN & JOOP [8] für Azulene gefundenen Polarisationsrichtungen auch auf die substituierte Verbindung Guaj-azulen übertragen darf. (Diese Zuordnung konnte inzwischen auch für andere substituierte und für annelierte Azulene bestätigt werden [9].) In der Folge werden wir uns deshalb für die theoretischen Betrachtungen auf die Grundkohlenwasserstoffe von III und VI, nämlich auf das 1,1'-Diazulyl (IX) und das 2,2'-Diazulyl (X) beziehen.

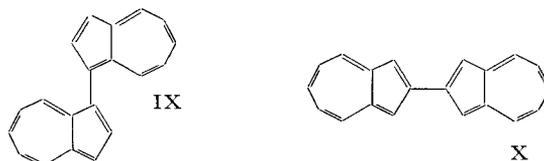


Tabelle 7. Lokal angeregte Zustände des Azulens bzw. des Guajazulens

$\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ; Pol. = Polarisationsrichtung relativ zur zweizähligen Achse des Azulenkerne;  $f_j$  = Oszillatorstärke; Übergangsmomente  $\mu_j$  in DEBYE-Einheiten

Zustand	Bandenlage $\tilde{\nu}$		Pol.	$f_j^c)$	Übergangsmomente $\mu_j$ nach Formel			
	a)	max <sup>b)</sup>			(1) <sup>e)</sup>	(1) <sup>f)</sup>	(2) <sup>g)</sup>	
$\Psi_1$	14500	16600	$\perp$	0,004 <sup>d)</sup>	0,77	0,72	1,1	${}^1L_b$
$\Psi_2$	28300	28600	$\parallel$	0,08	2,4	2,4	2,7	${}^1L_a$
$\Psi_3$	33900	32900	$\perp$	?				
$\Psi_4$	35100	35200	$\parallel$	1,10	8,2	8,2	7,3	${}^1B_a$
$\Psi_5$	41000	41000	$\perp$	0,38	4,4	4,4	5,1	${}^1B_b$

a) Werte für Azulene nach [8] für 0-0-Übergang

b) Werte für Bandenmaxima im Spektrum des Guaj-azulens (Tab. 4)

c) Werte für Azulene nach PLATT [10]

d) Modifizierter Wert, vgl. [11]

e) Mit  $\tilde{\nu}_j = \tilde{\nu}$  nach [8], vgl. a)

f) Mit  $\tilde{\nu}_j = \tilde{\nu}_{\text{max}}$ , vgl. b)

g) Werte für  $\epsilon_{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{max}}$  aus Tab. 4 für Guaj-azulene

Die Beträge  $\mu_j$  der Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j$ , die den Übergängen  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$  zukommen, lassen sich aus den Oszillatorstärken  $f_j$  wie folgt berechnen.

$$\mu_j = 1,46 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{f_j}{\tilde{\nu}_j}} \quad (1)$$

Die Dimension von  $\mu_j$  wird in DEBYE-Einheiten erhalten, wenn man  $\tilde{\nu}_j$  in  $\text{cm}^{-1}$  einsetzt. Unter der Annahme, dass die einzelnen Banden eine mittlere Halbwertsbreite von  $6000 \text{ cm}^{-1}$  besitzen und durch eine GAUSS'sche Fehlerkurve approximiert werden dürfen, erhält man für  $\mu_j$  die Näherungsformel (2). In Anbetracht der grossen Unsicherheit bei der Ermittlung von  $f_j$ , insbesondere im Falle sich stark überlappender Banden, liefert die Formel (2)  $\mu_j$ -Werte, die denen aus (1) durchaus äquivalent sind.

$$\mu_j \approx 2,1 \cdot 10^{-3} \sqrt{\epsilon_{\text{max}} \lambda_{\text{max}}} \quad (2)$$

Um  $\mu_j$  in DEBYE-Einheiten zu erhalten, ist  $\lambda_{max}$  in nm einzusetzen. Wie die Tab. 7 zeigt, stimmen die nach (1) und (2) erhaltenen Übergangsmomente befriedigend überein.

Das SIMPSON'sche Modell [7], welches wir hier vor allem in qualitativer Hinsicht zur Deutung der Spektren von III und VI heranziehen wollen, sei zunächst am Beispiel der Verbindung VI, d. h. des Modells X, diskutiert, in der die Verhältnisse übersichtlicher sind als in III bzw. IX.

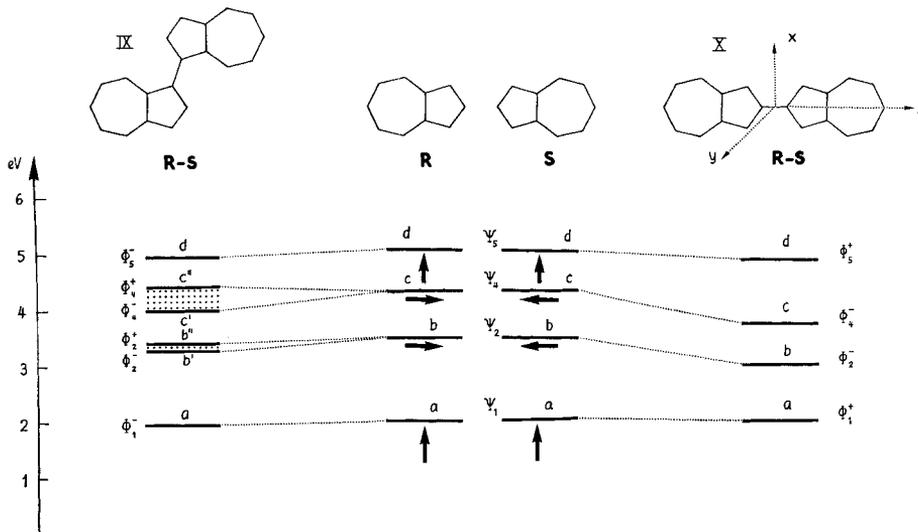


Fig. 7. Niveau-Schema für die beiden getrennten Teilsysteme **R** und **S** und die daraus entstehenden Gesamtsysteme **R-S**, entsprechend IX und X

Die Lage der Niveaus für die Funktionen  $\Psi_j$  und  $\Phi_j^+$ , bzw.  $\Phi_j^-$  entspricht den experimentell beobachteten Bandenlagen in den Elektronenspektren des Guaj-azulens und der Di-guaj-azulyle III und IV (vgl. Werte der Tab. 4). Die Symbole **a**, **b**, ... usw. beziehen sich auf die zugeordneten Banden der Fig. 5.

In der Fig. 7 sind in der Mitte die Energieniveaus der paarweise entarteten, lokal angeregten Zustände  $\Psi_j(\mathbf{R})$ ,  $\Psi_j(\mathbf{S})$  für die getrennten Teilsysteme **R** und **S** angegeben. Die Richtung der Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j$  ist entsprechend Tab. 7 (vgl. [8]) so festgelegt, wie es durch die zugeordneten Pfeile angezeigt wird. Werden **R** und **S** zum Gesamtsystem **R-S** vereinigt, so tritt zwischen den lokal angeregten Zuständen  $\Psi_j(\mathbf{R})$  und  $\Psi_j(\mathbf{S})$  ein Wechselwirkungsterm  $\kappa_{ji}$  auf, der in erster Näherung auf das elektrostatische Potential zwischen den Übergangsmomenten  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_i(\mathbf{S})$  zurückgeführt werden kann. Dabei darf man beide Momente als Punktdipole betrachten, die in der gleichen Ebene liegen und mit dem sie verbindenden Vektor  $\vec{r}$  Winkel im Betrag von  $\theta_j(\mathbf{R})$  und  $\theta_i(\mathbf{S})$  einschliessen. Unter diesen Annahmen erhält man für die Wechselwirkungsterme

$$\kappa_{ij} = m \frac{\mu_j(\mathbf{R}) \mu_i(\mathbf{S})}{r^3} F(\theta_j(\mathbf{R}); \theta_i(\mathbf{S})) \quad (3)$$

worin

$$F(\theta_j(\mathbf{R}); \theta_i(\mathbf{S})) = [\cos(\theta_j(\mathbf{R}) - \theta_i(\mathbf{S})) - 3 \cos \theta_j(\mathbf{R}) \cos \theta_i(\mathbf{S})] \quad (4)$$

bedeutet,  $r$  die Länge des Vektors  $\vec{r}$  darstellt und  $m$  ein Faktor ist, der die Einheiten von  $\kappa_{ij}$ ,  $\mu_j$  und  $r$  berücksichtigt. Wird  $\kappa_{ij}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\mu_j$  in DEBYE-Einheiten und  $r$  in  $\text{Å}$  ausgedrückt, so ist  $m = 5037 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^3/\text{Debye}^2$ . Liegen die Vektoren  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_i(\mathbf{S})$  nicht in der gleichen Ebene, so gilt (3) für ihre koplanaren Komponenten, in die sie jederzeit zerlegt werden können.

Es ist offensichtlich, dass zuerst die miteinander entarteten Zustände  $\Psi_j(\mathbf{R})$  und  $\Psi_j(\mathbf{S})$  in Wechselwirkung zu bringen sind, wodurch aus Symmetriegründen jeweils

$$\Phi_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_j(\mathbf{R}) + \Psi_j(\mathbf{S})), \quad \Phi_j^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_j(\mathbf{R}) - \Psi_j(\mathbf{S})) \quad (5)$$

zwei Zustände (5) erhalten werden, deren Energien sich um den Betrag  $\pm \kappa_{jj}$  (gegeben durch (3)) von  $E_j$  unterscheiden. Das Vorzeichen wird durch  $F(\theta_j(\mathbf{R}); \theta_j(\mathbf{S}))$  nach Formel (4) bestimmt.

Ist  $X$  eben ( $\varphi = 0^\circ$ , Symmetrie  $D_{2h}$ ), so erhält man aus den je vier Zuständen  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_4, \Psi_5$  der Teilsysteme  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{S}$  die folgenden Linearkombinationen (6).

Linearkombination	Energie	Irreduzible Darstellung und Polarisationsrichtung
$\Phi_{1^+}$	$\varepsilon_{1^+} = E_1 + \kappa_{11}$	$B_{3u}(x)$
$\Phi_{1^-}$	$\varepsilon_{1^-} = E_1 - \kappa_{11}$	$B_{2g}$ verboten
$\Phi_{2^+}$	$\varepsilon_{2^+} = E_2 + \kappa_{22}$	$A_g$ verboten
$\Phi_{2^-}$	$\varepsilon_{2^-} = E_2 - \kappa_{22}$	$B_{1u}(z)$
$\Phi_{4^+}$	$\varepsilon_{4^+} = E_4 + \kappa_{44}$	$A_g$ verboten
$\Phi_{4^-}$	$\varepsilon_{4^-} = E_4 - \kappa_{44}$	$B_{1u}(z)$
$\Phi_{5^+}$	$\varepsilon_{5^+} = E_5 + \kappa_{55}$	$B_{3u}(x)$
$\Phi_{5^-}$	$\varepsilon_{5^-} = E_5 - \kappa_{55}$	$B_{2g}$ verboten

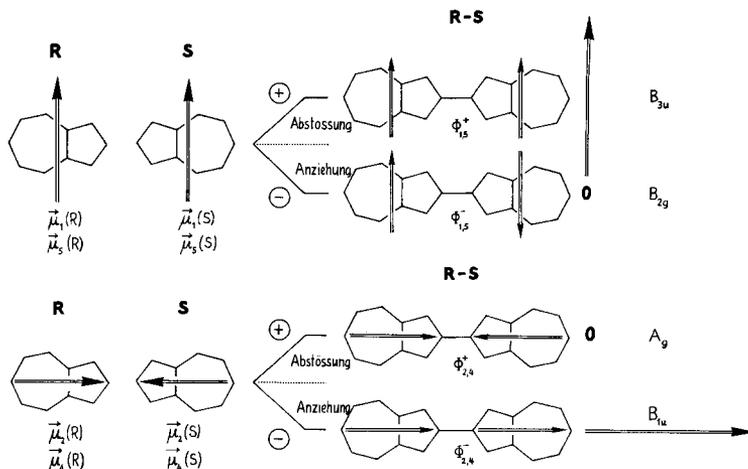


Fig. 8. Schema zur qualitativen Herleitung der Wechselwirkung zwischen den lokal angeregten Zuständen der Teilsysteme  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{S}$  im Modellsystem  $X$ . Die eingezeichneten Pfeile entsprechen der Lage der Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$ , bzw.  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$ .

Je nach relativer Lage in  $\mathbf{R}-\mathbf{S}$ , gegeben durch das Vorzeichen in der Linearkombination  $\Phi_j^+$  bzw.  $\Phi_j^-$ , stossen sich die Übergangsmomente ab (Destabilisierung) oder ziehen sich an (Stabilisierung). Die Resultante der Momente ist entweder endlich ( $B_{3u}$ ;  $B_{1u}$ ) oder Null ( $B_{2g}$ ;  $A_g$ ), d.h., der betreffende Übergang ist erlaubt, bzw. verboten.

Das Zustandekommen der zu den einzelnen irreduziblen Darstellungen gehörigen Linearkombinationen  $\Phi_j^\pm$  und die ihnen entsprechende Stabilisierung bzw. Destabilisierung lässt sich direkt aus den vorstehenden Diagrammen der Fig. 8 ablesen, wenn man sich die rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Übergangsmomenten vergegenwärtigt.

Da für  $\kappa_{11}$  und  $\kappa_{55}$  die Winkel  $\theta_1(\mathbf{R}) = \theta_1(\mathbf{S}) = \theta_5(\mathbf{R}) = \theta_5(\mathbf{S}) = 90^\circ$  sind, wird  $F(\theta_j(\mathbf{R}); \theta_j(\mathbf{S})) = F(90^\circ; 90^\circ) = +1$ , so dass  $\kappa_{11}$  und  $\kappa_{55}$  positiv sind und die beiden erlaubten Übergänge  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1^+$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_5^+$  demnach bei höheren Energien als  $E_1$  bzw.  $E_5$  vorausgesagt werden. Dies wäre gleichbedeutend mit einer hypsochromen Verschiebung der Banden **a** und **d** im ebenen System  $X$  relativ zu den betreffenden Banden des Azulens. Verdrillt man die Teile **R** und **S**, d.h. die Azulenkerne des Systems  $X$  um einen Winkel  $\varphi$ , so ändern sich die Übergangsverbote wie folgt:

$$\begin{array}{lll}
 \varphi = 0 & \longrightarrow & 0 < \varphi < \pi/2 & \longrightarrow & \varphi = \pi/2, \\
 D_{2h} & \longrightarrow & D_2 & \longrightarrow & D_{2d}, \\
 B_{2g} \text{ (verb.)} & \longrightarrow & B_2(y) & \longrightarrow & E(x, y), \\
 B_{3u}(x) & \longrightarrow & B_3(x) & \longrightarrow & E(x, y), \\
 B_{1u}(z) & \longrightarrow & B_1(z) & \longrightarrow & B_2(z), \\
 A_g \text{ (verb.)} & \longrightarrow & A \text{ (verb.)} & \longrightarrow & A_1 \text{ (verb.)}.
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{lll} \varphi = 0 \\ D_{2h} \\ B_{2g} \text{ (verb.)} \\ B_{3u}(x) \\ B_{1u}(z) \\ A_g \text{ (verb.)} \end{array}} \right\} (7)$$

Mit wachsendem  $\varphi$  werden aber, wie leicht einzusehen, sowohl  $\kappa_{11}$  als auch  $\kappa_{55}$  immer kleiner, bis sie beide für  $\varphi = \pi/2$  Null werden, da dort die beiden Übergangsmomente  $\vec{\mu}_1(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_1(\mathbf{S})$  (bzw.  $\vec{\mu}_5(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_5(\mathbf{S})$ ) orthogonal stehen (vgl. Fig. 9).

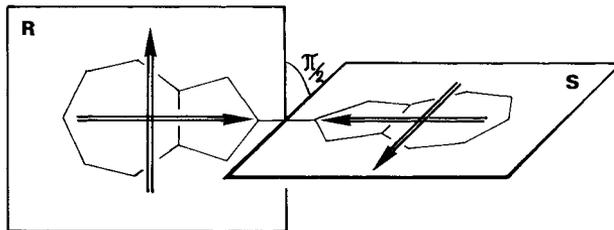


Fig. 9. Einfluss einer Verdrillung der Teilsysteme **R**, **S** im Modellsystem  $X$  auf die Resultante der Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$

Die in Fig. 7 bezüglich **R** und **S** festgelegte Orientierung der Übergangsmomente  $\vec{\mu}_2$  und  $\vec{\mu}_4$  führt wegen  $\theta_2(\mathbf{R}) = \theta_4(\mathbf{R}) = 0$  und  $\theta_2(\mathbf{S}) = \theta_4(\mathbf{S}) = 180^\circ$  ebenfalls zu einem positiven Wert von  $\kappa_{22}$  und  $\kappa_{44}$ , nämlich  $F(\theta_j(\mathbf{R}); \theta_j(\mathbf{S})) = F(0^\circ; 180^\circ) = 2$ . Hier sind die Übergänge  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_2^-$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_4^-$  erlaubt, die um Beträge  $\kappa_{22}$  bzw.  $\kappa_{44}$  bei niedrigeren Energien als  $E_2$  bzw.  $E_4$  liegen, so dass im Gegensatz zu  $\Phi_1^+$  und  $\Phi_5^+$  starke bathochrome Verschiebungen der Banden **b** und **c** in  $X$  relativ zu Azulens erwartet werden. Eine gegenseitige Verdrillung der Teilsysteme **R** und **S** um einen Winkel  $\varphi$  ändert hier weder  $\kappa_{22}$  noch  $\kappa_{44}$ , da die beiden Vektoren, welche diese Grössen jeweils

nach (3) bestimmen, auf der  $z$ -Achse des Systems  $X$  liegen. Demzufolge wird man auch dann bathochrome Verschiebungen für **b** und **d** erwarten, wenn die beiden Teilsysteme **R** und **S** senkrecht aufeinander stehen ( $\varphi = \pi/2$ ), obschon dann die Delokalisation von Elektronen, d. h. die eigentliche Konjugation, unterbunden wird (vgl. Fig. 9).

Die Störungsrechnung erster Ordnung, auf die wir unsere qualitative Betrachtung bis hierher gestützt haben, sagt voraus, dass die Intensität der erlaubten Übergänge des ebenen Gesamtsystems **R-S** (z. B.  $X$ ) den doppelten Betrag des entsprechenden Überganges des Teilsystems ausmachen sollte. Da  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  definitionsgemäss durch (8)

$$\vec{\mu}_j(\mathbf{R}) = \langle \Phi_0 | \vec{M} | \Psi_j(\mathbf{R}) \rangle \quad (8)$$

gegeben ist, findet man beispielsweise für die Linearkombinationen (5), d. h. für  $\Phi_j^+$  und  $\Phi_j^-$  durch Einsetzen in (9)

$$\vec{M}_j^\pm = \langle \Phi_0 | \vec{M} | \Phi_j^\pm \rangle \quad (9)$$

ein Übergangsmoment  $M_j^\pm$  entsprechend (10).

$$\vec{M}_j^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{\mu}_j(\mathbf{R}) \pm \vec{\mu}_j(\mathbf{S})). \quad (10)$$

Dieses ist in **R-S** somit gleich Null oder  $\sqrt{2} \cdot \vec{\mu}_j(\mathbf{R})$ , je nach Festlegung der relativen Orientierung von  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$ . Da nun die Intensität (Oszillatorstärke) dem Quadrat des Übergangsmoments proportional ist, findet man durch Vergleich von (8) und (10), dass die erlaubten Übergänge des ebenen Gesamtsystems **R-S** doppelt so intensiv sind als jene der Teilsysteme.

Welches ist nun der Einfluss einer Wechselwirkung zweiter Ordnung zwischen  $\Psi_j(\mathbf{R})$  und  $\Psi_i(\mathbf{S})$  mit  $j \neq i$ ? Aus Symmetriegründen kommen nur Wechselwirkungen zwischen Linearkombinationen  $\Phi_j^\pm$  in Frage, die zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören. Ausserdem werden nur Wechselwirkungen zwischen energetisch benachbarten Zuständen, d. h. im konkreten Fall  $X$  zwischen  $\Phi_4^\pm$  und  $\Phi_2^\pm$  wesentlich sein. Da ausserdem in  $X$  die Kreuzterme  $\kappa_{24} = \kappa_{42}$  viel grösser sind als  $\kappa_{15} = \kappa_{51}$  (siehe weiter unten), können wir uns in der Folge auf die Diskussion der Wechselwirkung zwischen  $\Phi_2^-$  und  $\Phi_4^-$  beschränken. Diese bewirkt ein zusätzliches bathochromes (negatives) Inkrement  $\delta\epsilon_2^-$  und ein entsprechendes hypsochromes (positives) Inkrement  $\delta\epsilon_4^-$  im Betrag von

$$\delta\epsilon_2^- = -\delta\epsilon_4^- = \frac{\kappa_{24}^2}{E_2^- - E_4^-} \quad (11)$$

zu den in (6) angegebenen Energien  $\epsilon_2^-$  und  $\epsilon_4^-$ . Durch diese Wechselwirkung zweiter Ordnung werden  $\Phi_2^-$  und  $\Phi_4^-$  gemischt, und zwar derart, dass die verbesserten Linearkombinationen  $\Phi_{\text{verb., 2}}^-$  und  $\Phi_{\text{verb., 4}}^-$  wie folgt lauten (wobei zu berücksichtigen ist, dass sie nur in erster Näherung normiert sind):

$$\Phi_{\text{verb., 2}}^- = \Phi_2^- + \frac{\kappa_{24}}{E_4^- - E_2^-} \Phi_4^-, \quad \Phi_{\text{verb., 4}}^- = \Phi_4^- - \frac{\kappa_{24}}{E_4^- - E_2^-} \Phi_2^-. \quad (12)$$

Von Interesse ist, dass dadurch die Intensität der Bande **b**, entsprechend dem Übergang  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{\text{verb., 2}}^-$ , gegenüber der oben angegebenen Verdopplung zusätzlich er-

höht, diejenige der Bande **c**, entsprechend  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{\text{verb.,4}}^-$ , aber erniedrigt wird. Dies geht aus den folgenden Formeln hervor:

$$\left. \begin{aligned} \vec{M}_{\text{verb.,2}}^- &= \langle \Phi_0 | \vec{M} | \Phi_{\text{verb.,2}}^- \rangle \\ &= \vec{M}_2^- + \frac{\kappa_{24}}{E_4 - E_2} \quad \vec{M}_4^- = \sqrt{2} \vec{\mu}_2(\mathbf{R}) + \frac{\kappa_{24} \sqrt{2}}{E_4 - E_2} \vec{\mu}_4(\mathbf{R}), \\ \vec{M}_{\text{verb.,4}}^- &= \langle \Phi_0 | \vec{M} | \Phi_{\text{verb.,4}}^- \rangle \\ &= \vec{M}_4^- - \frac{\kappa_{24}}{E_4 - E_2} \quad \vec{M}_2^- = \sqrt{2} \vec{\mu}_4(\mathbf{R}) - \frac{\kappa_{24} \sqrt{2}}{E_4 - E_2} \vec{\mu}_2(\mathbf{R}). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Da, wie aus Tab. 7 ersichtlich,  $\mu_2 \cong 2^{1/2} D$  und  $\mu_4 \cong 7$  bis  $8 D$  beträgt, ist für die Bande **b** eine grosse relative Intensitätssteigerung, für die Bande **c** aber nur eine kleine relative Verringerung zu erwarten, die durch andere Effekte (z.B. Kopplung mit höher liegenden Zuständen) überdeckt werden kann.

Zusammenfassend liefert der «Independent Systems Approach» folgende Voraussagen für das System *X* (und somit für VI):

A. *Allgemeiner Habitus des Spektrums des 2,2'-Di-guaj-azulyls (VI)*. Wie unter (6) angegeben, entspricht immer nur eine der Linearkombinationen  $\Phi_j^\pm$  (5) einem Zustand, zu dem ein erlaubter Übergang führt. Demnach muss die Zahl der prominenten Banden im Elektronenspektrum von *X* bzw. VI gleich jener im Spektrum des Azulens bzw. Guaj-azulens sein. Da jeweils einer der Übergänge  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_j^+$  oder  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_j^-$  verboten ist, bleibt auch bei kleiner Aufspaltung der Energie ( $E_j \pm \delta E_j$ ) die Bandenbreite bezüglich der für ein Teilsystem beobachteten Breite erhalten.

B. *Bandenverschiebungen und Intensitätsverhältnisse*. Die Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  und die Intensitätserhöhungen  $\Delta\epsilon$ , bzw. die aus ihnen hergeleiteten Verhältnisse *V*, die in der Tab. 6 für VI angegeben sind, werden wie folgt vorhergesagt: Die Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$  der Bande **a** und die Änderung  $\Delta\epsilon$  sind beide vernachlässigbar klein. Hingegen erleidet die Bande **b** eine grosse negative Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$  (bathochrom), die mit einer grossen, relativen Erhöhung der Extinktion verbunden ist. Letztere ist primär auf eine Intensitätsanleihe bei der nachfolgenden, gleichsinnig polarisierten Bande **c** zurückzuführen. Die im gemessenen Bereich intensivste Bande **c** erleidet die grösste bathochrome Verschiebung ( $\Delta\tilde{\nu}$  negativ), wobei die Intensität bis auf den durch die Verdoppelung der Zahl der Azulenkerne zurückzuführenden Effekt erhalten bleibt ( $V \approx 0$ ). Über das Verhalten der Bande **d** lässt sich nichts Sicheres sagen, da die Wechselwirkung mit den bei höheren Energien liegenden Zuständen in unserem Modell nicht berücksichtigt wurden. Sie würden aber in einer bathochromen Verschiebung resultieren.

Wie ein Blick auf Fig. 5 und Tab. 6 zeigt, stimmen alle diese Voraussagen qualitativ ausgezeichnet mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dies darf wohl darauf zurückgeführt werden, dass diese Aussagen sich vor allem auf Symmetrieargumente stützen, die selbst von dem hier verwendeten, sehr einfachen Modell, korrekt erfasst werden.

Wollte man aus ihm quantitative Voraussagen herleiten, so würde man hingegen aus den folgenden bekannten Gründen nicht zu einem befriedigenden Resultat gelangen: Zunächst stützt sich unser Modell nur auf die je vier lokal angeregten Zustände  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_4$  und  $\Psi_5$  der beiden Teilsysteme **R** und **S**, während Ladungstransfer-Konfigurationen (die dem Übergang eines Elektrons von **R** nach **S** oder umgekehrt entsprechen) ausgeschlossen bleiben. Dies führt bereits dazu, dass

die berechneten Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  zu klein ausfallen müssen, da der Beitrag der Wechselwirkungen zwischen den lokal angeregten Zuständen  $\Psi_i(\mathbf{R})$ ,  $\Psi_i(\mathbf{S})$  in Systemen  $\mathbf{R-S}$  des hier besprochenen Typs meist nur die Hälfte oder weniger ausmacht. Eine weitere Erschwerung, auf dem Weg über die Formel (3) eine quantitative Aussage zu erhalten, liegt darin, dass wir es in Wirklichkeit nicht mit Punktdipolen  $\vec{\mu}_i(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_i(\mathbf{S})$ , sondern mit Übergangsdichten zu tun haben, so dass der Abstand  $r$  zu einem ungenau definierten Parameter wird. Aus den Übergangsdichten, die man für einen Azulenkern nach der Methode von PARISER-PARR-POPLE [12] berechnet [13], kann man für das System X mittlere Werte von  $r = 4$  bis  $5 \text{ \AA}$  ermitteln. In (3) eingesetzt, führt dies zu einer geringen hypsochromen Verschiebung von 30 bis  $50 \text{ cm}^{-1}$  der Bande **a** des Spektrums von X, relativ zu ihrer Lage in dem des Azulens. Hingegen müsste man in (3) den offensichtlich viel zu kleinen Wert  $r \approx 2,7 \text{ \AA}$  verwenden, um die stark bathochrome Verschiebung der Bande **b** korrekt zu reproduzieren, was darauf hinweist, dass Ladungstransfer-Konfigurationen bei solchen quantitativen Berechnungen nicht vernachlässigt werden dürfen. Auch die absoluten Intensitätsänderungen werden in quantitativer Hinsicht nur sehr ungenau erfasst. In einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit soll gezeigt werden, welchen Einfluss die oben erwähnte Erweiterung der Basisfunktionen, d. h. der Einschluss von Ladungstransfer-Konfigurationen auf die theoretische Voraussage ausübt [13].

Hingegen lässt sich die Gültigkeit des qualitativen Modells demonstrieren, indem man zeigt, dass es zwanglos die sehr deutlichen Unterschiede zwischen den Elektronenspektren von III und VI zu verstehen erlaubt.

Wie aus Fig. 5 und den Tab. 4 und 6 hervorgeht, liegt der augenfälligste Unterschied zwischen den Elektronenspektren der Di-guaj-azulyle III und VI darin, dass in demjenigen von III die Banden **b** und **c** verdoppelt sind, wodurch ihre Halbwertsbreiten wesentlich vergrössert erscheinen. Die Intensitätserhöhung der individuellen Banden im Spektrum von III, relativ zum verzweifachten  $\epsilon$ -Wert der Guaj-azulenbanden, ist geringer als für VI beobachtet (vgl. Tab. 6). Schliesslich weist die Bande **a** der Verbindung III eine kleine, aber signifikante bathochrome Verschiebung auf, die im Spektrum von VI fehlt.

Wir gehen wieder von den in Fig. 7, Mitte, angegebenen, lokal angeregten Zuständen  $\Psi_j(\mathbf{R})$ ,  $\Psi_j(\mathbf{S})$  aus und bilden nach (5) Linearkombinationen  $\Phi_j^+$  und  $\Phi_j^-$  der paarweise entarteten Funktionen  $\Psi_j(\mathbf{R})$ ,  $\Psi_j(\mathbf{S})$ . Unser Modellsystem IX besitzt in der ebenen Konfiguration ( $\varphi = 0$ ) die Symmetrie  $C_{2h}$ , so dass die Linearkombinationen (5) den irreduziblen Darstellungen  $A_g$  oder  $B_u$  zugeordnet sind. Die Aufspaltung erster Ordnung der Energien  $\epsilon_j$ , relativ zu  $E_j$ , betragen wiederum  $\pm \kappa_{jj}$ , wobei diese Grösse nach (3) und (4) berechnet werden kann. Man erhält somit, bezüglich der Koordinaten, wie sie in Fig. 7 für IX angegeben sind:

Linear-kombination	Energie	Irreduzible Darstellung und Polarisationsrichtung	
$\Phi_1^+$	$\epsilon_1^+ = E_1 + \kappa_{11}$	$B_u$ (x, y)	} (14)
$\Phi_1^-$	$\epsilon_1^- = E_1 - \kappa_{11}$	$A_g$ verboten	
$\Phi_2^+$	$\epsilon_2^+ = E_2 + \kappa_{22}$	$A_g$ verboten	
$\Phi_2^-$	$\epsilon_2^- = E_2 - \kappa_{22}$	$B_u$ (x, y)	
$\Phi_4^+$	$\epsilon_4^+ = E_4 + \kappa_{44}$	$A_g$ verboten	
$\Phi_4^-$	$\epsilon_4^- = E_4 - \kappa_{44}$	$B_u$ (x, y)	
$\Phi_5^+$	$\epsilon_5^+ = E_5 + \kappa_{55}$	$B_u$ (x, y)	
$\Phi_5^-$	$\epsilon_5^- = E_5 - \kappa_{55}$	$A_g$ verboten	

In der Fig. 10 sind diese Zustände wiederum graphisch dargestellt worden, wodurch das Symmetrieverhalten der Funktionen  $\Phi_j^\pm$  und das Vorzeichen der Wechsel-

wirkungsterme  $\kappa_{jj}$  augenfällig wird. Im Gegensatz zu X sind in IX nicht alle  $\kappa_{jj}$  positiv. Lokalisiert man nämlich (wie in Fig. 10 angegeben) die als Punktdipole zu betrachtenden Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$  etwa in der Mitte der Azulenkerne  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{S}$ , so bilden sie mit der Verbindungsgeraden, die von  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  nach  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$  führt, ungefähr die folgenden Winkel:  $\theta_1(\mathbf{R}) = \theta_1(\mathbf{S}) = \theta_5(\mathbf{R}) = \theta_5(\mathbf{S}) \approx \pi/4$ ;  $\theta_2(\mathbf{R}) = \theta_4(\mathbf{R}) \approx -\pi/4$ ;  $\theta_2(\mathbf{S}) = \theta_4(\mathbf{S}) \approx 3\pi/4$ . In (4) eingesetzt, liefert dies die Werte  $F(\theta_1(\mathbf{R}); \theta_1(\mathbf{S})) = F(\theta_5(\mathbf{R}); \theta_5(\mathbf{S})) = F(45^\circ; 45^\circ) = -1/2$ ,  $F(\theta_2(\mathbf{R}); \theta_2(\mathbf{S})) = F(\theta_4(\mathbf{R}); \theta_4(\mathbf{S})) = F(-45^\circ; 135^\circ) = 1/2$ . Somit sind  $\kappa_{11}$  und  $\kappa_{55}$  als negative,  $\kappa_{22}$  und  $\kappa_{44}$  hingegen als positive Energiebeiträge in die Ausdrücke für  $\epsilon_j$  (siehe (14)) einzusetzen. Wie ersichtlich, führt dies zu einer bathochromen Verschiebung derjenigen Banden, die unter  $C_{2h}$  Symmetrie erlaubt sind.

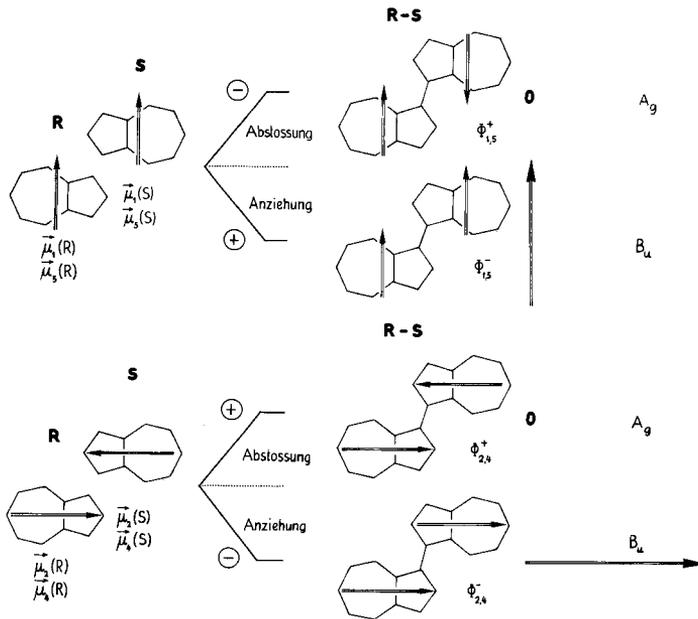
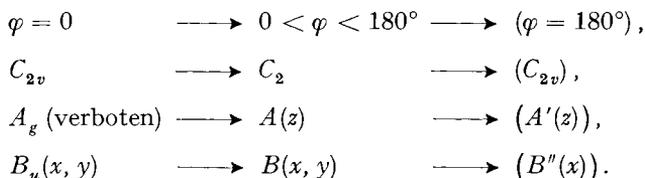


Fig. 10. Schema zur qualitativen Herleitung der Wechselwirkung zwischen den lokal angeregten Zuständen der Teilsysteme  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{S}$  im Modellsystem IX

(siehe Legende zur Fig. 9; hier gehören die erlaubten Übergänge in IX zu der Darstellung  $B_u$ , die verbotenen zu  $A_g$ )

Wie bereits in Fig. 1 gezeigt wurde, kann aber das 3,3'-Di-guaj-azulyl (III) aus sterischen Gründen nicht eben, d. h. mit  $\varphi = 0$  vorliegen, sondern es nimmt eine Konformation ein, in der die beiden Kerne um  $\varphi = 60^\circ$  bis  $90^\circ$  gegeneinander um die 3,3'-Bindung verdreht sind. Dies entspricht, auf das Modell IX bezogen, einer Überführung in ein System der Symmetrie  $C_2$  ( $0 < \varphi < 180^\circ$ ), welches bei weiterer Verdrehung in das sterisch wiederum nicht realisierbare hypothetische Modell mit  $\varphi = 180^\circ$  der Symmetrie  $C_{2v}$  übergeht. In Funktionen von  $\varphi$  betrachtet, ändern sich die Auswahlregeln wie folgt:



Der wesentliche Punkt ist nun zunächst, dass für Verdrehungswinkel  $\varphi \neq 0$  die innerhalb der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  verbotenen Übergänge vom Symmetriotyp  $A_g$  zu erlaubten Übergängen werden. Wie man aber aus der Fig. 10 leicht herauslesen kann, werden von der Aufhebung des Verbotes nur die Zustände  $\Phi_2^+$  und  $\Phi_4^+$  wesentlich betroffen, weil in ihnen die beiden Momente  $\vec{\mu}_2(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_2(\mathbf{S})$ , bzw.  $\vec{\mu}_4(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_4(\mathbf{S})$  praktisch senkrecht auf der Bindung 3,3' stehen. Im Gegensatz dazu ist für die Übergänge  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1^-$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_5^-$  kein grosser Intensitätsgewinn zu erwarten, da sich auch im verdrehten System ( $\varphi \neq 0$ ) die Vektorenpaare  $\vec{\mu}_1(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_1(\mathbf{S})$  bzw.  $\vec{\mu}_5(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_5(\mathbf{S})$  in Anbetracht ihrer zur Bindung 3,3' weitgehend parallelen Lage noch immer fast vollständig kompensieren.

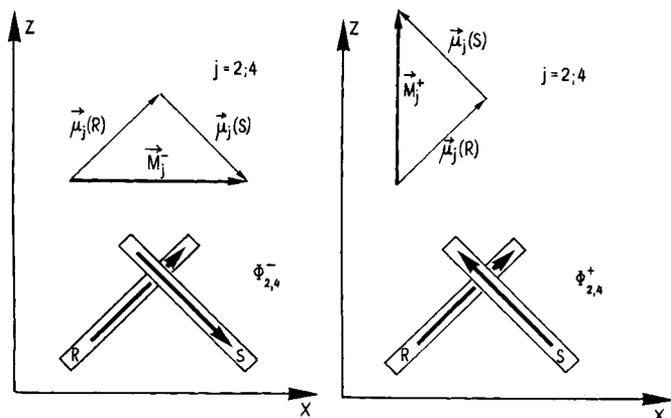


Fig. 11. Einfluss der Verdrehung der Teilsysteme  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{S}$  in  $IX$  auf die Übergangswahrscheinlichkeit für  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{2,4}^+$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{2,4}^-$

Die hier wiedergegebene Konformation entspricht einem Winkel von  $\pi/2$ . Wie ersichtlich, wird der für das ebene System verbotene Übergang  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{2,4}^+$  (vgl. Fig. 10) erlaubt (rechtes Diagramm) mit einer zur  $z$ -Achse parallelen Polarisationsrichtung. Der ursprünglich erlaubte Übergang  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{2,4}^-$  (vgl. Fig. 10) bleibt erlaubt, aber mit einer reduzierten, zur  $x$ -Achse parallelen Resultante (linkes Diagramm).

Während im Spektrum von III somit den Banden **a** und **d** nur ein beobachtbarer Übergang zugeordnet werden kann, nämlich  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1^+$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_5^+$ , erwartet man auf Grund des Modells für die Banden **b** und **c** je zwei starke Übergänge:  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_2^-$  (**b'**) und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_2^+$  (**b''**), sowie  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_4^-$  (**c'**) und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_4^+$  (**c''**) (vgl. Fig. 5). Eine einfache geometrische Überlegung zeigt (vgl. auch Fig. 11), dass die Intensität der Übergänge  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_2^+$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_4^+$  (Banden **b''** und **c''**) proportional zu  $\sin^2(\varphi/2)$  zunimmt, während diejenige der beiden anderen Übergänge  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_2^-$  und  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_4^-$  (Banden **b'** und **c'**) in guter Näherung proportional zu  $\cos^2(\varphi/2)$  abnehmen muss.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass die hier in Frage kommenden Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$  ( $j = 2; 4$ ) wirklich senkrecht auf der Geraden durch die beiden Zentren 3, 3' stehen, würden für einen Verdrillungswinkel von  $\varphi = 90^\circ$  die beiden Banden der Paare  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{b}''$  und  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  wegen  $\sin^2(90^\circ/2) = \cos^2(90^\circ/2)$  jeweils die gleiche Intensität aufweisen, was auch aus der Darstellung der Fig. 11 deutlich hervorgeht. Setzt man nämlich die erwähnte relative Lage der Momente  $\vec{\mu}_j(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_j(\mathbf{S})$  voraus ( $j = 2; 4$ ), so findet man bei einem Verdrillungswinkel  $\varphi$ , dass die beiden Resultanten  $\vec{M}_j^+$  und  $\vec{M}_j^-$ , definiert durch das Integral (9), die Beträge

$$M_{j(x)}^- = \sqrt{2} \cdot \cos(\varphi/2) \mu_j, \quad M_{j(x)}^+ = \sqrt{2} \cdot \sin(\varphi/2) \mu_j. \quad (16)$$

aufweisen. Da die Intensität der zugeordneten Banden dem Quadrat dieser Beträge proportional ist, ergibt sich für  $\varphi = 90^\circ$  wegen  $M_{jx}^- = M_{jz}^+ = \mu_j$ , dass im System III die beiden Teilbanden  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{b}''$  bzw.  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  die gleiche Extinktion besitzen sollten (bei gleicher Halbwertsbreite) wie die entsprechenden Banden  $\mathbf{b}$  bzw.  $\mathbf{c}$  im Spektrum eines der Teilsysteme, d. h. in dem des Guaj-azulens. Dass dies in erster Näherung der Fall ist, zeigt das Elektronenspektrum des 3,3'-Di-guaj-azulys der Fig. 5.

Eine Ausdehnung der rein qualitativen Betrachtungsweise auf die Wechselwirkung zweiter Ordnung stösst im Falle des Modells IX auf grössere Schwierigkeiten als für X, da alle Kreuzterme  $\kappa_{ij}$ , definiert nach (3), von Null verschieden sind. Betrachtet man nur den einfachsten Fall der (sterisch nicht realisierbaren) ebenen Konformation ( $\varphi = 0$ ) so findet man für die Wechselwirkungen  $\kappa_{12}$ ,  $\kappa_{14}$ ,  $\kappa_{25}$ ,  $\kappa_{45}$ , dass  $F(\theta_1(\mathbf{R}); \theta_2(\mathbf{S})) = F(\theta_1(\mathbf{R}); \theta_4(\mathbf{S})) = F(\theta_2(\mathbf{R}); \theta_5(\mathbf{S})) = F(\theta_4(\mathbf{R}); \theta_5(\mathbf{S})) \approx F(45^\circ; 135^\circ) = 3/2$ . (In Anbetracht der in Fig. 7 getroffenen Wahl der Richtungen der Übergangsmomente haben  $\kappa_{21}$ ,  $\kappa_{41}$ ,  $\kappa_{52}$  und  $\kappa_{54}$  das entgegengesetzte Vorzeichen). Dieser  $F$ -Wert ist betragsmässig dreimal so gross als die für die Störung erster Ordnung verantwortlichen  $F$ -Grössen, so dass, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, das Bild recht unübersichtlich wird. Da der Abstand zwischen den Punktdipolen nicht genügend genau definiert werden kann, sind hier nur diejenigen Werte für das Produkt  $\kappa_{ij} \cdot r^3$  in  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$  angegeben, die man anhand der in Tab. 7, Kolonne (1)<sup>e</sup>), zusammengestellten Übergangsmomente  $\vec{\mu}_j$  nach Formel (3) berechnet:

$\kappa_{ij} \cdot r^3$	$\vec{\mu}_1(\mathbf{R})$	$\vec{\mu}_2(\mathbf{R})$	$\vec{\mu}_4(\mathbf{R})$	$\vec{\mu}_5(\mathbf{R})$
$\vec{\mu}_1(\mathbf{S})$	- 1 500	- 14 000	- 48 000	- 8 500
$\vec{\mu}_2(\mathbf{S})$	14 000	15 000	50 000	- 80 000
$\vec{\mu}_4(\mathbf{S})$	48 000	50 000	170 000	- 27 000
$\vec{\mu}_5(\mathbf{S})$	- 8 500	80 000	27 000	- 49 000

Nimmt man für  $r$  einen mittleren Abstand von  $4\text{\AA}$  an, so erhält man beispielsweise für  $\kappa_{11} = -23$ ,  $\kappa_{22} = 230$ ,  $\kappa_{44} = 2700$ ,  $\kappa_{55} = -770 \text{ cm}^{-1}$ , was grössenordnungsmässig zutrifft. Da aber die Kreuzterme ebenfalls im Bereich 200 bis  $1300 \text{ cm}^{-1}$  zu liegen kommen, wird eine sich darauf stützende qualitative Diskussion unübersichtlich. Ausserdem hängen die obigen Zahlen zum Teil stark vom Winkel  $\varphi$  ab, d. h., dass sie sich deutlich mit der Konformation des Systems III ändern. Das einzige direkt ablesbare Ergebnis ist, dass die Wechselwirkung von  $\Phi_1^+$  mit  $\Phi_4^-$  zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande  $\mathbf{a}$  Anlass geben muss. Eine eingehendere Analyse,

insbesondere des Einflusses der Störungen zweiter Ordnung auf die Intensitäten, soll einer Arbeit vorbehalten bleiben, in der auch Ladungstransferkonfigurationen berücksichtigt werden [14].

Abgesehen davon liefert somit SIMPSON'S «Independent Systems Approach» auch für das 3,3'-Di-guaj-azulyl eine gute Erklärung des beobachteten Elektronenspektrums:

A. *Allgemeiner Habitus des Spektrums des 3,3'-Di-guaj-azulyls (III)*. Verglichen mit dem Elektronenspektrum des 2,2'-Di-guaj-azulyls (VI), zeigt das Spektrum von III eine auffällige Verdoppelung der Banden **b** und **c**. Diese wird durch unser Modell dann gefordert, wenn die beiden Guaj-azulyl-Reste in III gegeneinander verdreht sind (entsprechend einer  $C_2$ -Konfiguration). Die beinahe gleiche Intensität der Teilbanden **b'**, **b''** bzw. **c'**, **c''** deutet auf einen Verdrehungswinkel  $\varphi$  in der Gegend von  $90^\circ$  hin, was mit den Betrachtungen am Kalottenmodell und den Ergebnissen der Protonenresonanz-Untersuchungen im Einklang ist. Als besonders erfreulich darf gewertet werden, dass wegen der speziellen Lage der Übergangsmomente  $\vec{\mu}_1(\mathbf{R})$ ,  $\vec{\mu}_1(\mathbf{S})$ ,  $\vec{\mu}_5(\mathbf{R})$  und  $\vec{\mu}_5(\mathbf{S})$  in den beiden Teilsystemen **R** und **S** keine beobachtbare Verdoppelung der Banden **a** und **d** zu erwarten ist und eine solche im Elektronenspektrum von II auch nicht beobachtet wird.

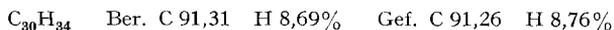
B. *Bandenverschiebungen und Intensitätsverhältnisse*. Abgesehen von der geringen bathochromen Verschiebung der Bande **a**, die bereits durch eine Kopplung mit den höherliegenden, lokal angeregten Zuständen gleicher Symmetrie erklärt werden kann, sind im System III die Verhältnisse viel verwickelter als im System VI. Dies geht aus der Zusammenstellung (17) der Kreuzterme deutlich hervor. Das hier verwendete Modell erlaubt zu verstehen, warum die Teilbanden **b'**, **b''** und **c'**, **c''** jeweils etwa die gleiche Intensität besitzen. Feinere Einzelheiten können aber vernünftigerweise nur an Hand eines vollständigeren Modells gedeutet werden.

Abschliessend sei noch auf die Elektronenspektren der Dikationen VII und VIII eingegangen (siehe Fig. 6 und Tab. 5). Wie aus den Ergebnissen der Protonenresonanzspektren hervorgeht, sind im 3,3'-Di-guaj-azulylium-Dikation VII die beiden Brückenstellungen 3 und 3' protoniert. Dies hat zur Folge, dass die beiden Guaj-azulenium-Systeme konjugativ voneinander getrennt sind und somit das Elektronenspektrum von VII in allen wesentlichen Zügen dem des Guaj-azulenium-Kations entspricht, wenn man von der trivialen Erhöhung der  $\varepsilon$ -Werte um den Faktor 2 absieht. Die bathochrome Verschiebung der Bande **b** kann vermutlich wieder auf eine induktive Kopplung der lokal angeregten Zustände zurückgeführt werden, doch lässt sich darüber in Anbetracht der ungenügenden Information über die Geometrie des Dikations VII nichts Bindendes aussagen.

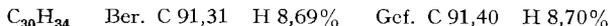
Im 2,2'-Di-guaj-azulylium-Dikation VIII sind die beiden Tropylium-Kerne über die beiden zentralen Doppelbindungen konjugativ verknüpft, so dass das  $\pi$ -System das Tropylium-Analogon zum benzenoiden 1,4-Diphenylbutadien ist. Die längstwellige Bande **a** ist nun relativ zu derjenigen im Spektrum des Guaj-azulenium-Kations um rund  $5000\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben. Dies ist in Übereinstimmung mit der Erwartung, ebenso wie die deutliche Zunahme der Intensität um 10000  $\varepsilon$ -Einheiten über den doppelten  $\varepsilon$ -Wert der **a**-Bande des Guaj-azulenium-Kations hinaus ( $V \approx 0,5$ ; siehe Tab. 6).

**Experimentelles.** – Die *Belichtungen* wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe vom Typ Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau (gesamte Strahlungsleistung ca. 17 Watt, wovon ca. 3 Watt auf die Hauptlinie bei 366 nm entfallen) durchgeführt, wobei die Lampe in ein Gefäß eingetaucht war, das 150 ml Reaktionslösung enthielt. Die Lösung wurde von Sauerstoff befreit und gleichzeitig gerührt, indem man durch eine Fritte Stickstoff einleitete, der durch eine Vanadat-lösung [15] von letzten Spuren Sauerstoff befreit worden war. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde durch den Kühlmantel der Tauchlampe auf 20° gehalten.

*Darstellung des 3,3'-Di-guaj-azulyls (III).* Eine Lösung von 500 mg Kaliumsalz der Guaj-azulen-3-sulfosäure [1] in 150 ml 96-proz. Schwefelsäure wurde 30 Min. belichtet. Nach dieser Zeit hatte sich ca. 50 Proz. des Eduktes umgesetzt. Die Lösung wurde auf 500 g Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Chromatographie des Ätherextraktes mit Petroläther an basischem Aluminiumoxid der Aktivität II ergab 54 mg (18% d. Th.) 3,3'-Di-guaj-azulyl (III). Umkristallisieren aus Äther/Methanol ergab dunkle, blaugüne, blättrige Nadeln vom Smp. 144°.

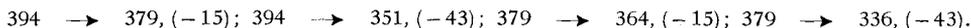


*Darstellung des 2,2'-Di-guaj-azulyls (VI).* Eine Lösung von 500 mg Kaliumsalz der Guaj-azulen-2-sulfosäure [1] in 150 ml 96-proz. Schwefelsäure wurde 24 Std. belichtet. Die Lösung wurde auf 1000 g Eis gegossen und mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer abgedampft. Man vereinigte den Rückstand mit dem Niederschlag und zog das Ganze mit Methylenchlorid aus. Auftrennen des Methylenchloridauszuges mit Petroläther an basischem Aluminiumoxid der Aktivität IV ergab 60 mg (20%) 2,2'-Di-guaj-azulyl; nach Umkristallisieren aus Äther/Äthanol dunkelblaue Kristalle vom Smp. 176°.



Bei einem analogen Ansatz mit Guaj-azulen als Edukt wurde ebenfalls VI in etwa 20% Ausbeute erhalten.

*Massenspektren.* Die Massenspektren von III und VI bestätigen das Molekulargewicht 394. Auf Grund des Isotopensignals enthalten die Verbindungen höchstens 30 C-Atome. Beide Massenspektren sind im Bereich  $m/e \approx 100$  sehr linienarm. Die typischen Aromatsignale fehlen. Signale doppelt geladener Teilchen findet man im Gebiet  $m/e$  105 bis 198. Die intensivsten Signale entsprechen Bruchstücken, bei denen Alkylgruppen abgespalten wurden. Die auftretenden Signale metastabiler Teilchen entsprechen den folgenden Spaltungen:



Die *IR-Spektren* der beiden Di-guaj-azulyle in KBr sind demjenigen des Guaj-azulens sehr ähnlich. Die intensivsten Banden liegen bei ca. 2960  $\text{cm}^{-1}$  (antisymmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung) und im Gebiet von 1370–1470  $\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwingungen der Methyl- und Isopropylgruppen) sowie bei ca. 1550  $\text{cm}^{-1}$  (Streckschwingungen von aromatischen C–C-Bindungen).

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ferner wurden die Untersuchungen von der Firma J. R. GEIGY AG., Basel unterstützt. Ausserdem dankt R. HAGEN der MONSANTO RESEARCH SA. für die Gewährung eines Stipendiums.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **46**, 1929 (1963); W. MEIER, Promotionsarbeit Nr. 3515, Eidg. Technische Hochschule, 1964.
- [2] R. HAGEN, E. HEILBRONNER & P. A. STRAUB, *Helv.* **50**, 2504 (1967).
- [3] R. HAGEN, E. HEILBRONNER, W. MEIER & P. SEILER, *Helv.* **50**, 1523 (1967).
- [4] W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, 2628 (1962), sowie dort angegebene Literaturzitate.
- [5] E. C. KOOYMAN, *J. chem. Education* **40**, 204 (1963).
- [6] DORIS MEUCHE, B. B. MOLLOY, D. H. REID & E. HEILBRONNER, *Helv.* **46**, 2483 (1963).
- [7] W. T. SIMPSON, «Theories of Electrons in Molecules», Prentice-Hall, Inc., New Jersey 1962, Seite 141.
- [8] H. ZIMMERMANN & N. JOOP, *Z. Elektrochem.* **64**, 1219 (1960).
- [9] E. HEILBRONNER, R. JANKOW & D. SCHMIDT, *Theoret. chim. Acta*, in Vorbereitung.

- [10] D. E. MANN, J. R. PLATT & H. B. KLEVEN, J. chem. Physics 17, 481 (1949).  
 [11] E. HEILBRONNER & R. GERDIL, Helv. 39, 1996 (1956).  
 [12] R. PARISER & R. G. PARR, J. chem. Physics 21, 466 (1953); R. PARISER, *ibid.* 21, 767 (1953);  
 J. A. POPLÉ, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).  
 [13] R. PARISER, J. chem. Physics. 25, 1112 (1956).  
 [14] R. HAGEN, E. HEILBRONNER & P. A. STRAUB, in Vorbereitung.  
 [15] L. MEITES & THELMA MEITES, Analyt. Chemistry 20, 984 (1948).

## 5. Über primäre Disazofarbstoffe mit Aminonaphthol-sulfonsäuren<sup>1)</sup>

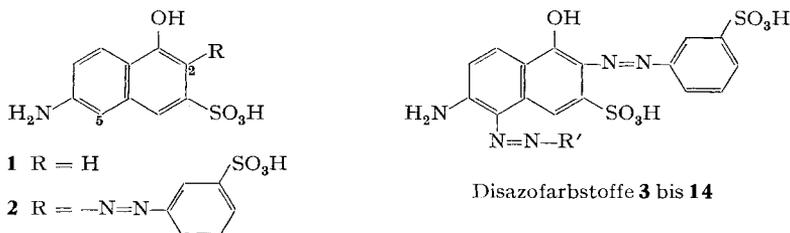
von L. Schneider

Forschungsabteilung für anionische Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel

(11. XI. 67)

*Summary.* Disazo dyes from 6-amino-1-hydroxy-naphthalene-3-sulfonic acid (J acid) were synthesized by coupling *ortho*-hydroxy monoazo dyes with different diazonium compounds in acid medium (dyes No 3–14). A second coupling to the *ortho* position of the amino group was also possible with the copper complexes of *o, o'*-dihydroxy monoazo dyes from 8-amino-1-hydroxy-naphthalene-3,6-disulfonic acid (H acid) dyes No 19–22). This is a reversal of the well known rule that the formation of disazo dyes with aminonaphthol-sulfonic acids is only practicable when an acid coupling is followed by an alkaline one. 5-Amino-1-hydroxy-naphthalene-3-sulfonic acid (M acid), which is said to form no disazo dyes, could be coupled twice with several diazonium compounds to yield disazo dyes (dyes No 24, 26, 27, 29).

Für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe mit Aminonaphthol-sulfonsäuren, welche die Amino- und die Hydroxyl-Gruppe nicht im gleichen Kern tragen, gilt die Regel, dass mit Hilfe eines Diazoniumsalzes zuerst in saurer Lösung in den Kern mit der Aminogruppe und hernach in alkalischem Medium in denjenigen mit der Hydroxylgruppe gekuppelt werden muss [1]. Für diese Regel gilt noch die Einschränkung, dass Aminonaphthol-sulfonsäuren, welche mit Diazoniumsalzen in saurem Medium in die *peri*-Stellung zur Hydroxylgruppe kuppeln, nicht mehr mit einer zweiten Molekel Diazoniumverbindung reagieren. Zu diesem Typ Sulfonsäuren gehören die 7-Amino-1-hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure), die 7-Amino-1-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (2R-Säure) und die 5-Amino-1-hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure (M-Säure) [1]. Die Gültigkeit und die theoretischen Grundlagen dieser empirischen Regel und ihrer Ausnahme sind schon von verschiedenen Seiten untersucht worden [2] [3] [4].



<sup>1)</sup> Vorgetragen am 3. Int. Symposium für Farbenchemie in Interlaken; 17. Mai 1967.