

beute, Sdp. $105^{\circ}/16$ Torr, $n_D^{20} = 1,4402$, $d_4^{20} = 0,920$), identisch (IR., NMR.) mit der unter A beschriebenen Verbindung.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,3) Ber. C 69,59 H 11,70% Gef. C 69,71 H 11,70%

1-Äthoxy-2-octanol wurde nach der Vorschrift von SHIBATA & MATSUDA [4] hergestellt. Sdp. $110-111^{\circ}/8$ Torr, $n_D^{24} = 1,4320$ (Lit. [8]: Sdp. $103^{\circ}/11$ Torr, $n_D^{22} = 1,4294$, $d_{22} = 0,856$).

$C_{10}H_{22}O_2$ (174,3) Ber. C 68,91 H 12,72% Gef. C 68,68 H 12,80%

Reaktion von 1-Dimethylaminoäthoxy-2-octanol (IIIa) mit 1,2-Epoxy-octan. Erhitzen von je 0,1 Mol IIIa und 1,2-Epoxy-octan unter Stickstoff während 10 Std. auf $200-220^{\circ}$ ergab ein dunkelbraunes Gemisch, das aus 8,5 g Neutral-Anteilen und 22,8 g basischen Anteilen bestand. Beide Fraktionen enthielten die Verbindungen, die schon bei der Epoxid-Dimethylaminoäthanol-Reaktion gebildet wurden. Zusätzlich liessen sich in der Kühlfalle 0,7 g Dimethylamin und etwas Trimethylamin (IR.-spektroskopisch) nachweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. PATAT, Z. Naturforsch. 78 A, 169 (1963).
- [2] E. S. GOULD, «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», S. 292, Holt, Rinehart and Winston, New York 1959.
- [3] F. NERDEL, J. BUDDRUS, G. SCHEROWSKY, D. KLAMANN & M. FLIGGE, Liebigs Ann. Chem. 710, 85 (1967).
- [4] K. SHIBATA & S. MATSUDA, Bulletin Jap. Petr. Institute 7, 25 (1965).
- [5] H. NORMANT & B. CASTRO, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 259, 830 (1964).
- [6] W. J. HICKINBOTTOM & D. R. HOGG, J. chem. Soc. 1954, 4200; S. WAWZONEK & H. J. BLUHM, Proc. Iowa Acad. Sci. 71, 181 (1964); H. J. BLUHM, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order No. 63-47231, Dissertation Abstr. 24, 506 (1963).
- [7] M. J. ASTLE & B. E. JACOBSON, J. org. Chemistry 24, 1766 (1959).
- [8] H. NORMANT & C. CRISAN, Bull. Soc. chim. France 1959, 459.

48. Die Bildungsenthalpie 1,6-überbrückter [10]Annulene

von W. Bremser¹⁾, R. Hagen²⁾, E. Heilbronner²⁾³⁾ und E. Vogel¹⁾

(8. I. 68)

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Summary. The enthalpies of formation of 1.6-methano-[10]annulene (IV) ($\Delta H_f^0(IV, g) = 75.2 \pm 0.6$ kcal mol⁻¹), 1.6-imino-[10]annulene (V) ($\Delta H_f^0(V, g) = 87.8 \pm 0.7$ kcal mol⁻¹) and of 1.6-oxido-[10]annulene (VI) ($\Delta H_f^0(VI, g) = 47.8 \pm 1.2$ kcal mol⁻¹) have been determined by combustion calorimetry. The difficulties connected with an attempt to derive meaningful «resonance energies» are discussed.

Vorbemerkung. – Die Erfahrung zeigt, dass sich die Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(X; g)$ von gasförmigen organischen Verbindungen X, die keine konjugierten Teilsysteme enthalten, in guter Näherung nach einem additiven Schema berechnen lassen [1] [2]. Man bezieht sich dabei auf die Standard-Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(A, g)$ der Atome A, B, ... in der Gasphase (g) und summiert

¹⁾ Institut für Organische Chemie der Universität Köln.

²⁾ Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

³⁾ jetzige Adresse: Institut für Physikalische Chemie, Universität Basel.

über Inkremente $\Delta H b_T^0(A-B)$ (= Bindungsenthalpien), welche den einzelnen Zweizentrenbindungen A-B der Molekel X zukommen.

Eine Erklärung für die weitgehende Additivität der Inkremente $\Delta H b_T^0(A-B)$ liegt nach DEWAR [3] darin, dass die m bindenden Molekelorbitale Φ_j des Gesamtsystems X als Linearkombinationen von m Bindungsorbitalen φ_{A-B} geschrieben werden können, von denen jedes mit zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt ist:

$$\Phi_j = \sum_{A-B} C_{j, A-B} \varphi_{A-B}$$

Zwischen den Bindungsorbitalen φ_{A-B} treten Wechselwirkungsterme

$$\kappa_{A-B, A'-B'} = \langle \varphi_{A-B} | H | \varphi_{A'-B'} \rangle$$

auf, die zu einer Auffächerung der Orbitalenergien führen. Da nun nach einem allgemeinen Satz der linearen Algebra für beliebige Werte der Kreuzterme $\kappa_{A-B, A'-B'}$ die Summe der Energien E_j der Molekelorbitale Φ_j gleich der Summe der Energien ϵ_{A-B} der Bindungsorbitale φ_{A-B} ist

$$\sum_{j=1}^m E_j = \sum_{A-B=1}^m \epsilon_{A-B}$$

findet man, dass sich unabhängig von der Auffächerung der Energien E_j , die Gesamtenergie

$$E = \sum_j 2 E_j = \sum_{A-B} 2 \epsilon_{A-B}$$

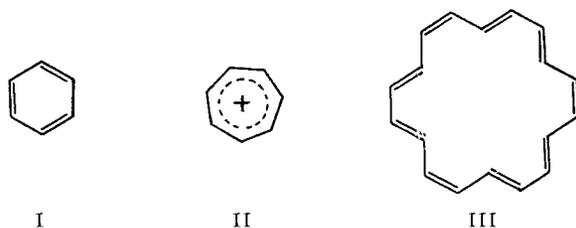
additiv aus den Bindungsenergien zusammensetzt.

In π -Elektronensystemen finden sich zusätzlich zu den Linearkombinationen Φ_j aus den Bindungsorbitalen φ_{A-B} der σ -Bindungen noch π -Molekelorbitale Ψ_j , die ihrerseits Linearkombinationen von n Atomorbitalen ϕ_μ (meist vom $2p_z$ -Typus) sind. Von diesen trägt aber jedes nur ein Elektron zum π -System bei. Demzufolge wird hier nur die energetisch tiefer liegende Hälfte der Molekelorbitale Ψ_j durch Elektronenpaare besetzt, was zu einem Absinken der Elektronenenergie E_π relativ zur Summe der Einzelenergien α_μ der Atomorbitale ϕ_μ führt. Infolgedessen verlagert sich die Bildungsenthalpie $\Delta H f_T^0(X; g)$ nach negativeren Werten als der Summe der Zweizentren-Bindungsenthalpien $\Delta H b_T^0(A-B)$ entspräche.

Die Diskrepanz zwischen der Bildungsenthalpie $\Delta H f_T^0(X, g)$, welche man für eine konjugierte Verbindung X beobachtet, und derjenigen, die man für ein hypothetisches Modell mit lokalisierten Zweizentrenbindungen nach einem *a priori* gewählten additiven Schema berechnet, wird in der Literatur als Resonanz-Energie [1], Mesomerie-Energie [2], Delokalisations-Energie [4] oder Sonder-Energie [5] bezeichnet. Diese Energien sind *definierte* Grössen, die sich prinzipiell einer direkten Messung entziehen und demnach *keine* Observablen im physikalischen Sinn darstellen. Es handelt sich um reine Rechenwerte, deren Betrag sowohl vom hypothetischen Modell mit lokalisierten Bindungen als auch vom willkürlich gewählten Typus des additiven Schemas und den nur innerhalb dieses Schemas sinnvollen spezifischen Inkrementen $\Delta H b_T^0(A-B)$ abhängt. Obschon man über die Bedeutung und vor allem über den Nutzen einer solchen Grösse geteilter Meinung sein kann, zeigt sich, dass sie gewissen, aus Molekelorbital-Modellen ableitbaren Kennzahlen parallel geht und somit – unter bestimmten Voraussetzungen und bei hinreichender Vorsicht – über die Konjugationsverhältnisse in einem π -Elektronensystem Auskunft geben kann [6].

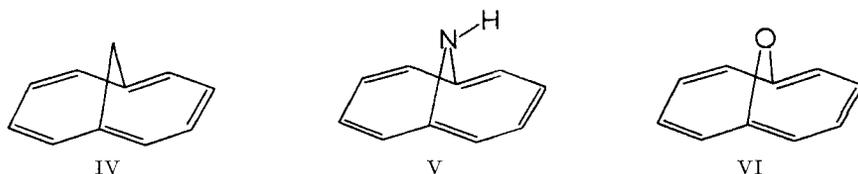
Von besonderem Interesse und im Prinzip am leichtesten durchschaubar sollten die Verhältnisse in monocyclischen π -Elektronensystemen sein, die der bekannten HÜCKEL-Regel [5] gehorchen und $2 + 4r$ π -Elektronen enthalten (r = ganze Zahl).

Von diesen π -Elektronensystemen sind bis jetzt nur die Verbindungen Benzol (I), Tropylium-Kation (II) [7] und [18] Annulen (III) [8] bezüglich ihrer Bildungsenthalpien $\Delta H f_T^0(X, g)$ und «Resonanz-Energien» RE untersucht worden (I [1], II [9], III [10]):



Bei II sind die Verhältnisse insofern etwas kompliziert, als es sich um ein geladenes System handelt, das nur in Lösungsmitteln von hoher Dielektrizitätskonstante oder als Salz mit einem negativen Gegenion untersucht werden kann. Der Referenzzustand des dem Kation II entsprechenden hypothetischen Systems mit drei lokalisierten Doppelbindungen und einer an einem Kohlenstoffzentrum lokalisierten positiven Ladung, den man zur Berechnung der Resonanzenergie benötigt, setzt die Kenntnis von Parametern voraus, die den Rahmen der üblichen additiven Schemata sprengen. Es sei auch erwähnt, dass sich für den ausgehend von der Verbrennungswärme berechneten Wert der «Resonanz-Energie» des Kohlenwasserstoffs III (~ 100 kcal mol⁻¹) [10] im Lichte neuerer Ergebnisse [11] keine einfache Erklärung anbietet.

Problemstellung. – In der vorliegenden Arbeit soll über die Bestimmung der Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}^0(X, x)$ der folgenden drei 1,6-überbrückten [10] Annulene berichtet werden: 1,6-Methano-[10]annulene (IV) [12], 1,6-Imino-[10]annulene (V) [13] und 1,6-Oxido-[10]annulene (VI) [14]. In IV, V und VI liegt das auf die Symmetrie C_{2v} [15] deformierte monocyclische π -Elektronensystem des Cyclodecapentaens vor (Symmetrie D_{10h} in der all-*cis*-Konfiguration; vgl. dazu [16]). Die Protonenresonanz-



Spektren [17] und die Elektronen-Spektren [18] von IV, V und VI zeigen, dass die Delokalisierung der π -Elektronen in diesen Verbindungen nicht wesentlich unterbunden ist. Auch die Elektronenspinresonanz-Spektren der Radikal-Anionen von IV, V [19] und VI [20] weisen in die gleiche Richtung. Ebenso zeigt die RÖNTGEN-Strukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulene-2-carbonsäure und des Oxids VI [15], dass die Bindungslängen des π -Perimeters dieser Molekeln – und damit voraussichtlich auch diejenigen der Systeme IV und V – weitgehend ausgeglichen sind. Und schliesslich sprechen Dipolmoment [21] und chemisches Verhalten [22] der 1,6-überbrückten [10]Annulene für eine Elektronenstruktur, die man als «aromatisch» bezeichnen kann.

Experimentelle Ergebnisse. – Die Tab. 1 enthält die Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}^0(X, x)$ der drei überbrückten [10]Annulene IV, V, VI und zum Vergleich die Literaturwerte für Benzol [23], Naphthalin [24], Azulen [25] und Anthracen [26]. Die für die Korrektur auf die Gasphase ($x = g$) notwendigen Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmen und deren Standardabweichungen wurden aus der Originalliteratur übernommen oder nach dem weiter unten geschilderten Verfahren

Tabelle 1. *Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}^0(X, x)$ einiger cyclisch konjugierter Verbindungen*
 Alle Angaben (in kcal mol⁻¹) beziehen sich auf Standardbedingungen ($T = 298$ K; $p = 760$ Torr);
 Bezeichnungen: s = feste Phase, l = flüssige Phase, g = Gasphase

Verbindung X		$\Delta H_{298}^0(X, x)$	$\Delta H_{298}^0(X, x \rightarrow g)$	$\Delta H_{298}^0(X, g)$	Vertrauensgrenzen für $\Delta H_{298}^0(X, g)$ ($P = 0,9$)
1,6-Methano-[10]annulen (IV)	(l)	$60,7 \pm 0,5$	$14,5 \pm 0,4$	$75,2 \pm 0,6$	$74,0 \div 76,4$
1,6-Imino-[10]annulen (V)	(l)	$73,6 \pm 0,6$	$14,2 \pm 0,4$	$87,8 \pm 0,7$	$86,4 \div 89,2$
1,6-Oxido-[10]annulen (VI)	(s)	$28,6 \pm 0,6$	$19,2 \pm 1,0$	$47,8 \pm 1,2$	$45,6 \div 50,0$
Benzol	(l)	11,7	8,1	19,8	–
Naphtalin	(s)	$18,8 \pm 0,4$	$17,5 \pm 0,2$	$36,3 \pm 0,5$	–
Azulen	(s)	$50,7 \pm 0,8^b$	$16,2^a$	$66,9^a$	–
Anthracen	(s)	$29,7 \pm 1,0^c$	$24,4^a$	$54,1^a$	–

a) keine Angaben über die Standardabweichungen

b) Vertrauensgrenzen für 95 Prozent Sicherheit ($P = 0,95$)

c) Mittelwert aus zwei Messreihen

abgeschätzt. Für die Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}^0(X, g)$ der überbrückten Annulene sind ausserdem die Vertrauensgrenzen mit einem Sicherheitsniveau von 90 Prozent ($P = 0,9$) angegeben. Die weite Spanne dieser Grenzen ist hauptsächlich durch die Korrektur auf die Gasphase bedingt.

Diskussion der Ergebnisse. – Es sei vorausgeschickt, dass die in den Molekeln IV, V und VI herrschenden sterischen und elektronischen Verhältnisse eine Eingliederung in ein «Resonanz-Energie»-Schema, wie man es von den planaren aromatischen Molekeln her gewohnt ist, nicht zulassen, da zu viele neue Faktoren auftreten, deren Einfluss nur schwer zu schätzen ist. Infolgedessen muss sich die vorliegende Diskussion lediglich darauf beschränken, auf diese zusätzlichen Faktoren aufmerksam zu machen, ohne dass dadurch ein wesentlicher Einblick in das Problem der «Aromatizität» der 1,6-überbrückten [10]Annulene gewonnen wird.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, können die Ergebnisse nur bezüglich eines willkürlich gewählten Modells diskutiert werden. Für ebene aromatische Systeme ist es üblich, die Bildungsenthalpie $\Delta H_{298}^0(X, g)$ unter der Annahme einer strengen σ - π -Separation in folgende Beiträge zu zerlegen:

$$\Delta H_{298}^0(X, g) = \Delta H_{f\sigma} + \Delta H_{f\pi} + \Delta H_{f\text{Spannung}} \quad (1)$$

Die Terme $\Delta H_{f\sigma}$ und $\Delta H_{f\pi}$ beschreiben den Enthalpiebeitrag des σ - und des π -Elektronensystems, während $\Delta H_{f\text{Spannung}}$ alle Enthalpieänderungen enthält, die durch Winkeldeformationen, Änderungen der Bindungslängen und VAN DER WAALS-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Im vorliegenden Fall wird die Wahl eines geeigneten Referenzsystems zusätzlich durch die Nichtplanarität des Perimeters [15] erschwert, was sich – bezogen auf das Modell – folgendermassen auswirken kann:

Die der Formel (1) zugrunde liegende σ - π -Separation ist nicht mehr zulässig, da zwischen dem π -System und dem σ -Gerüst ein endliches Overlap-Integral $\langle \pi | \sigma \rangle \neq 0$ auftritt. Demzufolge ist (1) durch einen zusätzlichen Term $\Delta H_{f\sigma/\pi}$ zu ergänzen, der die σ - π -Wechselwirkung beschreibt. Der Betrag von $\Delta H_{f\sigma/\pi}$ ist schwer zu schätzen, dürfte

aber vernachlässigbar sein, obschon die Nicht-Orthogonalität der π - und σ -Systeme in den Elektronenspinresonanz-Spektren deutlich zutage tritt [18].

Der Beitrag ΔHf_{π} selbst ist um jene Störung zu korrigieren, die auf die Verdrillung der einzelnen π -Bindungen und auf eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen den $2p_z - AO_s$ in Stellung 1 und 6 zurückzuführen sind (vgl. [18]).

Die Torsionswinkel der Bindungen 1–2 und 2–3 und der ihnen entsprechenden Bindungen betragen im Durchschnitt 34° und 20° , während die Bindungen 3–4 und 8–9 nicht verdrillt sind [15]. Dies bewirkt eine Verringerung der cyclischen Delokalisation bezüglich eines idealen zehngliedrigen Perimeters und somit einen positiven Beitrag (= Destabilisierung) zum Term ΔHf_{π} (vgl. hingegen [17]).

DOBLER & DUNITZ [15] haben bereits erwähnt, dass die abnormen Winkelverhältnisse an den Brücken $-CH_2-$ (in IV), $-NH-$ (in V) und $-O-$ (in VI) wesentlich zur Spannungsenthalpie $\Delta Hf_{Spannung}$ beitragen. Andererseits muss $\Delta Hf_{Spannung}$ um den Verlust an PITZER-Spannung korrigiert werden, der dadurch bedingt ist, dass in den Molekeln IV, V und VI im Unterschied zu den ebenen π -Systemen die C–H-Bindungen nicht ekliptisch sind, sondern Diederwinkel von bis zu 30° miteinander bilden. Eine derartige Korrektur ist erforderlich, da die positive Wechselwirkung der ekliptischen C–H-Bindungen infolge der üblichen Herleitung additiver Bindungsenthalpie-Schemata bereits in den Doppelbindungs-Inkrementen enthalten ist.

Notwendigerweise wird man so vorgehen, dass man zunächst die oben genannten schwer überschaubaren Effekte vernachlässigt und den Beitrag ΔHf_{π} des π -Systems in zwei Anteile spaltet, von denen der zweite der Delokalisationsenergie entspricht:

$$\Delta Hf_{\pi} = \Delta Hf_{\pi, lok.} + \Delta Hf_{\pi, delok.} \quad (2)$$

Die Bildungsenthalpie eines Modells mit lokalisierten Zweizentrenbindungen erhält man dann entsprechend

$$\Delta Hf_{Modell, lok.} = \Delta Hf_{\sigma} + \Delta Hf_{\pi, lok.}, \quad (3)$$

wobei die Terme auf der rechten Seite mit Hilfe eines der bekannten Sätze von Bindungsinkrementen zu berechnen sind. Aus der Vielzahl der Modelle haben wir als repräsentative Beispiele die Inkrementsätze von PAULING [1], FRANKLIN [27], DEWAR & SCHMEISING [28] und COX [29] ausgewählt. Die übrigen Verfahren (z. B. PITZER [30], COTRELL [31], COATES & SUTTON [32], KREVELEN & CHERMIN [33], KLAGES [34]) führen zu ähnlichen Ergebnissen und sollen deshalb im Rahmen dieser Arbeit unberücksichtigt bleiben. Tab. 2 zeigt die auf diese Weise nach Formel (3) be-

Tabelle 2. Bildungsenthalpien $\Delta Hf_{Modell, lok.}$ berechnet nach Formel (3)
Alle Werte in kcal mol⁻¹ für 298 K; Werte in Klammern beziehen sich auf 0 K

Verbindung X	Additives Schema nach:			
	PAULING [1]	FRANKLIN [27]	DEWAR & SCHMEISING [28]	COX [29]
1,6-Methano- [10]annulen (IV)	105	92	82 (89)	68
1,6-Imino- [10]annulen (V)	125	109	–	87
1,6-Oxido- [10]annulen (VI)	84	70	–	38
Benzol	60	57	51 (54)	42
Naphtalin	110	101	86 (92)	69
Azulen	110	97	86 (92)	69
Anthracen	160	140	122 (130)	96

rechneten Bildungsenthalpien $\Delta H_{Modell, lok.}$. Sie weichen stark voneinander ab, was vor allem dann augenfällig wird, wenn man die Differenz

$$\Delta H_{298}^0(X, g) - \Delta H_{Modell, lok.}^f = \Delta H_{\pi, delok.}^f + \Delta H_{Spannung} \quad (4)$$

aus den Werten der Tab. 1 und 2 bildet. Diese sind in Tab. 3 einander gegenübergestellt.

Tabelle 3. Differenzen $\Delta H_{298}^0(X, g) - \Delta H_{Modell, lok.}^f$,
berechnet aus den Werten der Tab. 1 und 2; alle Angaben in kcal mol⁻¹

Verbindung	Additives Schema nach:			
	PAULING [1]	FRANKLIN [27]	DEWAR & SCHMEISING [28]	COX [29]
1,6-Methano- [10]annulen (IV)	30	17	7	-7
1,6-Imino- [10]annulen (V)	37	21	-	-1
1,6-Oxido- [10]annulen (VI)	36	22	-	-10
Benzol	40	37	31	22
Naphtalin	74	65	50	33
Azulen	43	30	19	2
Anthracen	106	86	68	42

Die recht verschiedenartigen Beträge, welche man so für (4) erhält, beruhen einzig auf den unterschiedlichen Annahmen, die den additiven Schemata zugrunde liegen. Das klassische Modell von PAULING [1] rechnet mit festen Inkrementen für die Einfach- und Doppelbindungen, während FRANKLIN [27] auch die nähere Umgebung (Substitutionsgrad, *cis-trans*-Konfiguration) der Doppelbindungen mitberücksichtigt und durch die grössere Zahl von frei wählbaren Parametern auch selbstverständlich eine erhöhte Genauigkeit erreicht. DEWAR [28] und COX [29] ziehen auch die Hybridisierung der Kohlenstoffatome (sp^2 oder sp^3) mit in Betracht und erhalten so negativere Bildungsenthalpien, weil den $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfachbindungen eine grössere Bindungsenthalpie zugeordnet wird als den $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -Einfachbindungen bei PAULING und FRANKLIN. In unseren bisherigen Betrachtungen wurde die Spannung der Systeme nicht berücksichtigt. Sie sollte beim 1,6-Methano-[10]annulen ähnlich wie z. B. für Azulen einen positiven Beitrag zur Bildungsenthalpie liefern.

Eine Berechnung setzt jedoch die genaue Kenntnis der Gleichgewichtsabstände R_0 der spannungsfreien Bindungen $C(sp^2)-C(sp^2)$ und $C(sp^2)-C(sp^3)$ voraus sowie vor allem die der Gleichgewichtswinkel Θ_0 von $\widehat{C-CH_2-C}$ und von $\widehat{C-CH=C}$ in einem spannungsfreien System, die oft – fälschlicherweise – als $109\frac{1}{2}^\circ$ und 120° angenommen werden und in Wahrheit um etwa 4 bis 5° höher liegen dürften. Legt man einer solchen Berechnung die folgenden Parameter zugrunde: $\Theta_0(\widehat{C-CH_2-C}) = 114^\circ$; $\Theta_0(\widehat{C-CH=C}) = 125^\circ$; Kräftkonstante der Winkeldeformation $k = 0,036$ kcal Grad⁻² mol⁻¹, so findet man für den Referenzzustand des 1,6-Methano-[10]annulens und des Azulens Spannungsenergien von 12 kcal mol⁻¹ bzw. 24 kcal mol⁻¹, die auf Abweichungen der Bindungswinkel vom Idealwert Θ_0 zurückzuführen sind. Hierbei wurde ein rein quadratisches Potential vorausgesetzt. Der Energiegewinn, der durch das Ausweichen der C-H-Bindungen aus der ekliptischen Lage bedingt ist, dürfte in IV, V, VI in der Gegend von 2 bis 5 kcal mol⁻¹ betragen. In Anbetracht der grossen Unsicherheit und der mangelnden Grundlagen für seine Abschätzung wurde dieser Term im folgenden nicht berücksichtigt.

Für einen planaren, zehngliedrigen π -Perimeter erhält man nach dem üblichen HMO-Verfahren eine Delokalisierungsenergie (DE) von $-2,944\beta$. Diese ist entsprechend der Formel (5) für die Verdrillung $\delta\omega_{\mu\nu}$ der π -Bindungen μ, ν und für den Bei-

trag $\delta\beta_{16} = h_{16}\beta$ der Homokonjugation zwischen den $2p_z$ -AOs ϕ_1 und ϕ_6 zu korrigieren:

$$\delta DE = 8 P_{12} (\delta\beta_{12} + \delta\beta_{23}) + 2 P_{16} \delta\beta_{16}. \quad (5)$$

Hierin bedeuten $P_{12} = 0,647$ und $P_{16} = 0,200$ die allgemeinen Bindungsordnungen des koplanaren Systems und $\delta\beta_{12} = (1 - \cos\omega_{12})\beta$ bzw. $\delta\beta_{23} = (1 - \cos\omega_{23})\beta$ die durch die Verdrillung der Bindungen 1–2 bzw. 2–3 und der ihnen entsprechenden Bindungen hervorgerufenen Störungen. Demnach wurde, gestützt auf die Ergebnisse der

Tabelle 4. Schätzungswerte für adiabatische «Resonanzenthalpien» $\Delta H_{\pi, \text{delok.}}$ in kcal mol⁻¹, berechnet aus den Werten der Tab. 3 unter Berücksichtigung der Spannungsbeiträge $\Delta H_{f, \text{Spannung}}$ (vgl. Formel (4)); DE-Werte aus [49]; Wert für IV korrigiert nach Formel (5)

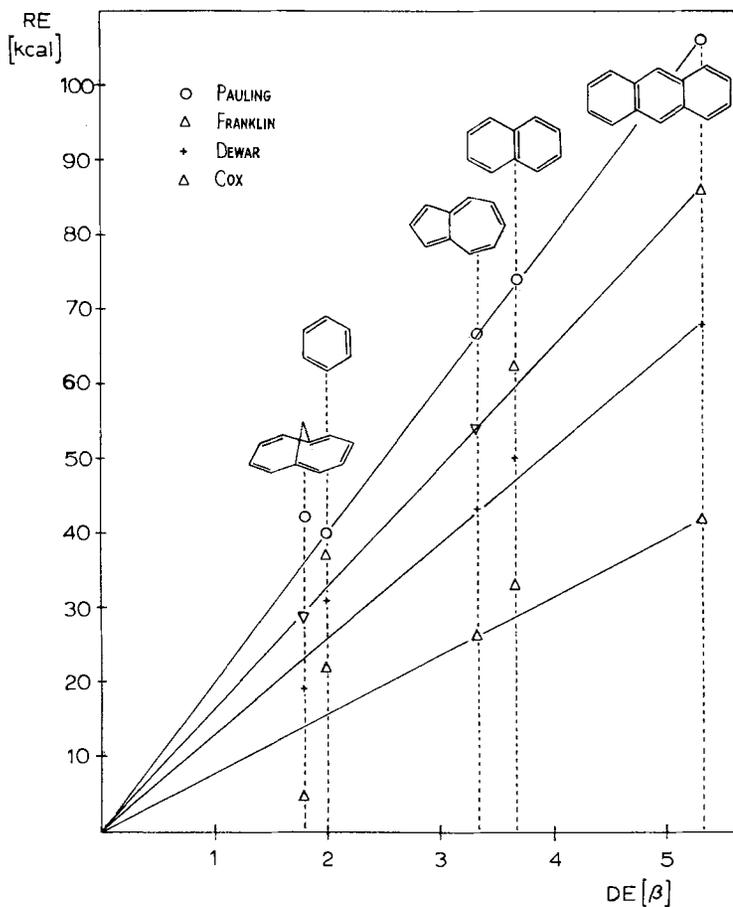
Verbindung	Additives Schema nach:				
	DE	PAULING [1]	FRANKLIN [27]	DEWAR & SCHMEISING [28]	COX [29]
1,6-Methano-[10]annulen (IV)	1,80 β	42	29	19	5
Benzol	2,00 β	40	37	31	22
Naphtalin	3,68 β	74	65	50	33
Azulen	3,36 β	67	54	43	26
Anthracen	5,31 β	106	86	68	42

Strukturanalyse, angenommen, dass $\omega_{12} = \omega_{56} = \omega_{67} = \omega_{101}$ und $\omega_{23} = \omega_{45} = \omega_{78} = \omega_{910}$ ist. Mit $\omega_{12} \cong 30^\circ$, $\omega_{23} \cong 20^\circ$ und $h_{16} = 0,2$ findet man eine Reduktion der Delokalisierung relativ zu jener eines ungestörten, zehngliedrigen π -Perimeters im Betrag von $1,1\beta$.

In der Tab. 4 und der Figur sind die auf oben genanntem Weg erhaltenen «Resonanzenthalpien» $\Delta H_{f, \text{delok.}}$ und Delokalisierungsenergien DE einander gegenübergestellt. Wie ersichtlich, gilt unabhängig vom gewählten additiven Schema *grosso modo* die Proportionalität $\Delta H_{f, \text{delok.}} \propto DE$. Hingegen sind die absoluten Werte von $\Delta H_{f, \text{delok.}}$ ausserordentlich stark verschieden, so dass z. B. eine Eichung des Resonanzintegrals β anhand der Daten der Tab. 4 die Extremwerte $\beta = -20$ kcal mol⁻¹ (Schema nach PAULING [1]) und $\beta = -8$ kcal mol⁻¹ (Schema nach COX [29]) liefert. Ein Versuch, anstelle der $\Delta H_{f, \text{delok.}}$ -Werte die sogenannten vertikalen «Resonanzenergien» mit den Delokalisierungsenergien DE zu korrelieren, führt zu keiner wesentlichen Verbesserung.

Bei der Berechnung der vertikalen «Resonanzenergien» bezieht man sich auf ein Modell mit lokalisierten Bindungen, welches aber die gleichen interatomaren Abstände aufweist wie die wahre Molekel. Die für die Deformation des Modells, d. h. für die Streckung bzw. Stauchung der Bindungen notwendige Kompressionsenergie lässt sich z. B. in unserem Fall unter Verwendung der Bindungs-Kraftkonstanten $k(\text{C}=\text{C}) = 640$ kcal Å⁻² mol⁻¹ und $k(\text{C}-\text{C}) = 320$ kcal Å⁻² mol⁻¹ und der Gleichgewichtsabstände $R_0(\text{C}=\text{C}) = 1,34$ Å und $R_0(\text{C}-\text{C}) = 1,48$ Å [28] berechnen. Je nach dem zugrundegelegten Modell findet man so Kompressionsenergien von rund 13 kcal mol⁻¹ für Benzol, 22 kcal mol⁻¹ für 1,6-Methano-[10]annulen, 26 kcal mol⁻¹ für Naphtalin, 29 kcal mol⁻¹ für Anthracen und 23 kcal mol⁻¹ für Azulen.

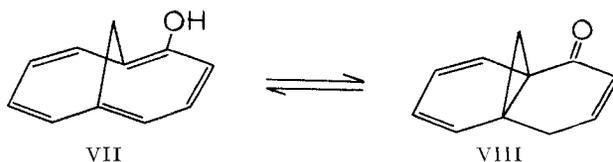
Aus der vorstehenden Diskussion und insbesondere der Zusammenstellung der Tab. 4 geht hervor, dass eine auf ein Modell mit lokalisierten Zweizentrenbindungen bezogene Interpretation der Bildungsenthalpien $\Delta H_{f, 298}^0(X, g)$ der Verbindungen IV,



Vergleich der nach verschiedenen additiven Schemata berechneten «Resonanzenthalpien» mit der theoretischen Delokalisierungsenergie

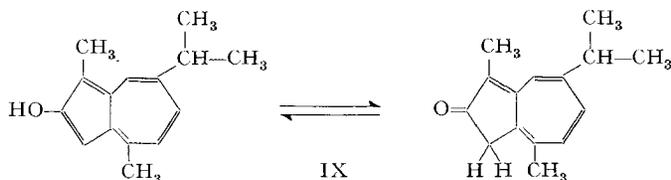
V und VI und der daraus resultierenden «Resonanzenergie» nicht eindeutig gegeben werden kann und vermutlich wenig sinnvoll ist. Die einzige Aussage besteht darin, dass die Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}^0(X, g)$ der 1,6-überbrückten [10]Annulene nicht im Widerspruch zu den Anschauungen stehen, welche man anhand anderer physikalischer Methoden über die Elektronenstruktur dieser Verbindungen gewonnen hat.

Abschliessend sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass sich eine andere Möglichkeit anbietet, Einblicke in die Delokalisations-Verhältnisse in den Systemen IV, V und VI zu erhalten. Für das tautomere Keto-Enol-Gleichgewicht VII \rightleftharpoons VIII des



2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (VII) schwankt der Anteil der Ketoform VIII je nach Lösungsmittel zwischen 80 Prozent (Benzol) und 3 Prozent (Dimethylsulfoxid) [35]. Daraus folgt, dass VII und VIII vergleichbare Bildungsenthalpien besitzen. Da nun in VIII die Delokalisationsenergie, bzw. die «Resonanzenergie» vernachlässigbar klein ist, kann man z. B. auf der Basis der FRANKLIN'schen Bindungsinkremente [27] eine «Resonanzenergie» von rund 18 kcal mol⁻¹ für V berechnen. Diese ist aber nur bedingt mit den in Tab. 4 angegebenen Werten vergleichbar.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Beobachtung verwiesen, dass in hydroxysubstituierten Azulenen [36] Keto-Enol-Gleichgewichte wie z. B. IX auftreten, in welchen eine Verbin-



dung mit cyclischer π -Elektronendelokalisation mit einer solchen mit lokalisierten Doppelbindungen in messbarem Gleichgewicht steht. Dies deutet darauf hin, dass auch hier die eigentliche Delokalisationsenergie relativ klein ist.

Den Herren Dr. M. BISKUP und Dr. W. PRETZER danken wir für die Überlassung der in dieser Arbeit verwendeten Proben und dem RECHENZENTRUM der UNIVERSITÄT KÖLN für die Durchführung der Rechnungen. Die vorliegende Arbeit ist ferner ein Teil des Projekts Nr. 4651 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Schliesslich möchte R. HAGEN der MONSANTO RESEARCH S.A. in Zürich für die Gewährung eines Stipendiums seinen Dank aussprechen.

Experimenteller Teil

I. *Verbindungen.* – 1,6-Methano-[10]annulen (IV) [12], das bei der destillativen Aufarbeitung in ca. 99% Reinheit anfiel, wurde bei -75° mit Brom in Methylchlorid in sein Tetrabromaddukt übergeführt. Man kristallisierte das Tetrabromid zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff um (Smp. 146–147 $^{\circ}$) und regenerierte danach den Kohlenwasserstoff mit Magnesium und Äther. Destillation über eine VIGREUX-Kolonnen ergab reines IV vom Sdp. 66 $^{\circ}$ /0,85 Torr, das in zwei Anteilen aufgefangen wurde. Die beiden Fraktionen zeigten keinen nennenswerten Unterschied in den Verbrennungswärmen (*t*- und *F*-Test bezüglich des Durchschnitts und der Streuung).

1,6-Imino-[10]annulen (V) [13] wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid und abschliessende Vakuumdestillation vorgereinigt. Man kristallisierte danach aus Methanol um (Abkühlen auf -20°) und destillierte erneut, Sdp. 60–61 $^{\circ}$ /0,02 Torr.

1,6-Oxido-[10]annulen (VI) [14] wurde durch Destillation bei 80–81 $^{\circ}$ /0,1 Torr und anschliessend durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan/Äther gereinigt. Smp. 52–53 $^{\circ}$. Hier standen zwei unabhängig voneinander hergestellte Substanzproben A und B zur Verfügung, deren Verbrennungswärmen keinen signifikanten Unterschied ergaben.

Bei keiner der Verbindungen liessen sich im Gas-Chromatogramm (IV), bzw. im Dünnschichtchromatogramm (V, VI) Verunreinigungen erkennen.

II. *Verbrennungskalorimeter.* Zur Messung der Verbrennungsenthalpien wurden das adiabatische Kalorimeter 1200, die Bombe 1101 und die Zündeinheit 2900 der PARR INSTRUMENT COMPANY [37] verwendet. Um die Präzision der Temperaturablesung zu erhöhen, wurden diese Standardgeräte wie folgt abgeändert:

Die Thermometer wurden gegen BECKMANN-Thermometer ausgetauscht, die eine Ablesegenauigkeit von 0,001 $^{\circ}$ gestatteten. An den BECKMANN-Thermometern wurden Vibratoren angebracht, um das Haften des Quecksilbers zu verhindern und so ein kontinuierliches Nachführen des Thermometerfadens zu ermöglichen. Während des Ablesens wurden die Vibratoren abgeschaltet. Trotz dieser Verbesserung war der durch die Temperaturmessung (Ablesung, Kaliberberichtigung)

Tabelle 5. *Ergebnisse der Einzelmessungen*

Die Nr. bezieht sich auf die beiden Messreihen (A und B) sowie auf die Laufzahlen der Tage (1 bis 5) und der Stellung im Tag (a bis e) des Versuchsplans; x = Messwert in cal g⁻¹, $x - \bar{x}$ = Abweichung vom Durchschnitt \bar{x} in cal g⁻¹; s = Probe im festen Zustand verbrannt; R = Russbildung

Substanz	Nr.	Probe	m [mg]	ΔT [°C]	x	$x - \bar{x}$
Benzoesäure (Eichung)	A1b		865,13	2,2430	2437,10	-1,72
	A1d		1030,78	2,6660	2442,63	3,81
	A2b		1078,21	2,7953	2436,99	-1,83
	A2e		1034,55	2,6808	2438,07	-0,79
	A3c		1032,05	2,6715	2441,07	2,25
	A3e		951,83	2,4650	2439,54	0,72
	A4a		1085,89	2,8111	2432,29	-6,53
	A4d		1035,31	2,6794	2441,14	2,32
	A5a		985,45	2,5529	2438,67	-0,15
	A5c		971,70	2,5146	2441,73	2,91
	B1b		1037,18	2,6906	2438,99	0,17
	B1d		1036,56	2,6803	2443,18	4,36
	B2b		1004,75	2,5992	2442,02	2,20
	B2e		1003,67	2,6001	2438,94	0,12
	B3c		1051,27	2,7287	2434,41	-4,41
	B3e		1035,65	2,6896	2432,27	-6,45
	B4a		991,42	2,5666	2440,23	1,41
	B4d		941,21	2,4365	2440,50	1,68
	B5a		1029,61	2,6675	2438,68	-0,14
	B5c		934,38	2,4118	2437,86	-0,96
1,6-Methano- [10]annulen (IV)	A1c	s	650,01	2,6820	10062,9	-36,8
	A2a		601,68	2,4919	10100,2	0,5
	A3d		623,50	2,5820	10099,1	-0,6
	A4b		614,60	2,5428	10090,6	-9,1
	A5e		616,11	2,5526	10104,5	4,8
	B1c		627,73	2,6011	10107,2	7,5
	B2a		637,87	2,6399	10094,1	-5,6
	B3d		628,03	2,6011	10103,2	3,5
	B4b		634,98	2,6299	10101,2	1,5
	B5e		632,67	2,6193	10097,3	-2,4
	1,6-Imino- [10]annulen (V)	A1c		698,19	2,6462	9228,0
A2d			634,27	2,4009	9218,7	-7,1
A3a			696,66	2,6438	9239,6	13,8
A4c			683,04	2,5932	9244,3	18,5
A5b			671,23	2,5398	9213,7	-12,1
B1e			708,30	2,6812	9217,8	-8,0
B2d			698,56	2,6434	9212,8	-13,0
B3a			707,37	2,6813	9229,1	3,3
B4c			678,06	2,5705	9233,7	7,9
B5b			698,11	2,6437	9220,7	-5,1
1,6-Oxido- [10]annulen (VI)		A1a		729,54	2,5821	8631,3
	A2c		710,19	2,5054	8604,6	-11,6
	A3b	R	732,53	2,5881	8626,9	10,5
	A4e	R	727,84	2,5668	8614,7	-1,5
	A5d	R	719,32	2,5383	8610,5	-5,7
	B1a		713,46	2,5241	8611,8	-4,4
	B2c		706,03	2,4931	8610,8	-5,4
	B3b	R	695,79	2,4598	8632,7	16,5
	B4e		742,17	2,6199	8609,0	-7,2
	B5d		733,46	2,5907	8615,5	-0,7

bedingte Fehler für die mit der vorliegenden Apparatur erzielbare Messgenauigkeit bestimmend, da er mehr als 90 Prozent des Gesamtfehlers ausmachte.

Die Temperaturkonkordanz zwischen dem die Bombe aufnehmenden Kalorimetergefäß und dem Mantel des Kalorimeters wurde durch den automatischen Calorimeter-Controller 2601 der Firma PARR [37] gewährleistet. In diesem Kontrollgerät regeln zwei Thermistoren automatisch über ein Schaltgalvanometer wechselweise den Einlass von heissem oder kaltem Wasser in den Kalorimetermantel. Das heisse Wasser wurde der Heizvorrichtung 1511 [37] entnommen.

III. *Messvorgang.* Die Verbrennung der Verbindungen erfolgte in Quarztiegeln. 1,6-Methano- und 1,6-Imino-[10]annulen (IV und V) wurden direkt eingewogen, während 1,6-Oxido-[10]annulen (VI) und Benzoessäure in Pillenform verbrannt wurden. Die Einwaagen der [10]Annulene wurden auf Vakuum reduziert; hingegen ist diese Korrektur bereits im Eichwert der Benzoessäure enthalten. Zur Zündung wurde ein Platindraht (Länge 10 cm, Durchmesser 0,13 mm) derart zwischen den Elektroden befestigt, dass er einen winzigen Wattefaden gegen die zu verbrennende Probe drückte. Auf diese Weise konnten Fehlzündungen weitgehend vermieden werden. Zündwärme und Verbrennungswärme des Wattefadens ($Q \approx 1$ cal) blieben unberücksichtigt, da sie bei Eichung und Messung vergleichbar sind und so in den Wasserwert des Kalorimeters eingehen.

Vor der Messung wurde die Bombe dreimal mit je 10 atm Sauerstoff gespült. Dadurch konnte die Salpetersäurebildung auf den zehnten Teil derjenigen Menge reduziert werden, die man ohne Spülung erhalten hatte. Die restliche Salpetersäure, die sich wahrscheinlich aus den Stickstoffverunreinigungen des Bombensauerstoffs bildet, wurde durch Titration mit 0,1N Natriumcarbonat gegen Methylrot bestimmt (Korrektur 1,383 cal ml⁻¹ [38]). Neben der Salpetersäurekorrektur wurde auch eine Korrektur für die durch unvollständige Verbrennung im Tiegel verbleibenden Russmengen angebracht (8,16 cal mg⁻¹ [39]). Verbrennungen mit mehr als 0,5 mg Russ wurden wiederholt.

1,6-Oxido-[10]annulen (VI) neigt zu heftiger Verbrennung, wobei häufig Substanzteilchen an die Bombenwand gespritzt werden und infolge unvollständiger Oxydation als Russteilchen zurückbleiben. Bedingt durch die geringen zur Verfügung stehenden Mengen wurden hier auch einige Verbrennungen, bei denen sich Spuren von Russ an der Bombenwand gebildet hatten, zur Auswertung herangezogen. Diese Werte sind in der Tab. 5 mit *R* markiert. Ein statistischer Test zeigt jedoch, dass sich diese Werte nicht signifikant von den anderen unterscheiden, so dass eine gemeinsame Auswertung berechtigt erscheint.

IV. *Eichung.* Die Eichungen wurden unter den genau gleichen Bedingungen ausgeführt wie die Messungen. Eine Vorperiode von 4 Min. diente zum Temperatúrausgleich zwischen Kalorimeter und Mantel. Nach Ablesen der Temperaturen wurde die Probe gezündet, und am Ende der achtminütigen Hauptperiode konnte die Temperaturerhöhung des Kalorimeters ermittelt werden.

Um eine eventuell vorhandene Abhängigkeit des Wasserwerts vom Betrag der Temperatur- exkursion auszuschalten, wurden die Einwaagen so gewählt, dass immer eine Exkursion von 2,5 bis 2,6 Grad resultierte. Die Eichungen wurden systematisch zwischen die Messungen eingestreut. Täglich wurden zwei Eichungen ausgeführt, die an jedem Tag einen anderen Platz in der Sequenz der Messungen einnahmen. Als Versuchsplan [40] diente das nachstehende lateinische Quadrat:

Tag	1	2	3	4	5
Stell.					
a	VI	IV	V	Benz	Benz
b	Benz	Benz	VI	IV	V
c	IV	VI	Benz	V	Benz
d	Benz	V	IV	Benz	VI
e	V	Benz	Benz	VI	IV

Die für die Eichung benutzten Benzoessäurepillen besaßen eine Verbrennungswärme, die mit 6318,0 cal g⁻¹ angegeben war (Batch-Nr. 3413 der Firma PARR INSTRUMENT COMPANY, Moline). Dieser Wert bezieht sich auf eine nicht auf Vakuum reduzierte Einwaage und auf eine Verbrennung unter Standardbedingungen, aber ohne WASHBURN-Korrekturen. Aus den beiden Meßserien (siehe Tab. 5) ergab sich ein mittlerer Wasserwert $C_W = 2438,82 \pm 0,70$ cal Grad⁻¹, welcher zur Berechnung der Verbrennungswärmen benutzt wurde.

V. *Ergebnisse*. Die Ergebnisse der Einzelmessung sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Numerierung bezieht sich auf den Versuchsplan. Mit A wurden die Resultate der ersten Woche, mit B die der zweiten Woche gekennzeichnet. Der *t*- und der *F*-Test ergaben, dass beide Serien nicht signifikant verschieden sind, so dass eine gemeinsame Auswertung erlaubt ist. Die Umrechnung der Verbrennungswärmen Q_c (siehe Tab. 6) auf Normalbedingungen erfolgte nach der von ROSSINI [41] weiterentwickelten WASHBURN-Gleichung [42], welche in etwas vereinfachter Form verwendet wurde. Die Volumarbeit ($p \Delta V$) wurde wie üblich berücksichtigt. Die Standardabweichung *SE* der Bildungsenthalpien ergab sich aus den Standardabweichungen der Messung der Eichung und derjenigen der Verbrennungswärme der Eichsubstanz (vgl. [41]). Das gesamte Verfahren, von der Auswertung der Messdaten bis zur Berechnung der Bildungsenthalpie, wurde einschliesslich Fehlerrechnung für eine IBM-360/30-Rechenanlage programmiert.

Tabelle 6. Berechnung der Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}^{\circ}(X, g)$ der Verbindungen IV, V, VI aus den Verbrennungswärmen

alle Werte in kcal mol⁻¹; SE = Standardabweichung

Verbindung X Aggregatzustand <i>x</i>	IV <i>l</i>	V <i>l</i>	VI <i>s</i>
$Q_{c298}(X, x)$	- 1436,20	- 1321,04	- 1242,24
$p \Delta V$	- 1,48	- 1,19	- 0,89
WASHBURN-Korr.	0,78	0,72	0,79
$\Delta H_{c298}^{\circ}(X, x)$	- 1436,90	- 1321,52	- 1242,34
$\Delta H_{f298}^{\circ}(X, x)$	60,74	73,57	28,55
$SE(\Delta H_{f298}^{\circ}(X, x))$	0,48	0,63	0,61
$\Delta H_{298}(s \rightarrow l)$	-	-	4,67
$\Delta H_{f298}^{\circ}(X, l)$	60,74	73,57	33,22
$\Delta H_{298}(l \rightarrow g)$	14,52	14,17	14,54
$\Delta H_{f298}^{\circ}(X, g)$	75,26	87,74	47,76
$SE(\Delta H_{f298}^{\circ}(X, g))$	0,62	0,73	1,20

Zum Vergleich mit den in Tab. 2 angegebenen Enthalpien $\Delta H_{f, Modell, lok.}$ der entsprechenden Modelle mussten die experimentellen Werte auf die Gasphase umgerechnet werden. Dazu wurden zunächst nach der Methode von SIWOLOBOFF (beschrieben in [43]) die Siedetemperaturen geschätzt und auf Normaldruck umgerechnet. Mit Hilfe der TROUTON'schen Regel ergibt sich die Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{T_s}(l \rightarrow g)$ beim Siedepunkt T_s , welche nach [34] entsprechend der Formel

$$\Delta H_{298}(l \rightarrow g) = \Delta H_{T_s}(l \rightarrow g) + 0,015 (T_s - 298)$$

in den gewünschten Wert bei $T = 298$ K umgerechnet wurde. Die TROUTON'sche Konstante wurde als Mittelwert der Verdampfungsentropien strukturverwandter Verbindungen [44] (Kohlenwasserstoff, Imine, Äther) gewonnen, deren Siedepunkt nicht mehr als 50° von den Siedepunkten der Annulenderivate IV, V und VI abweichen.

Wesentlich problematischer ist die Abschätzung der Schmelzenthalpie $\Delta H_{298}(s \rightarrow l)$ des 1,6-Oxido-[10]annulens (VI). Die Ansätze verschiedener Autoren (LÜTTRINGHAUS [45], WOLF & WEGHOFER [46] und MAGNUS & BECKER [47]) liefern stark voneinander abweichende Ergebnisse. Am zuverlässigsten scheint uns der nach der Regel von RICHARDS mit Hilfe der Schmelzentropie strukturverwandter Äther [44] ermittelte Wert von 4,67 kcal mol⁻¹ zu sein. Er ist jedoch wahrscheinlich mit einer Unsicherheit von ca. 1 kcal mol⁻¹ behaftet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. PAULING, «The Nature of the Chemical Bond», 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
- [2] H. A. STAAB, «Einführung in die theoretische Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1959.

- [3] M. J. S. DEWAR, «Chemical Reactivity» in: *Chimica Theorica*, VIII corso estivo di chimica, Accademia Nazionale dei Lincei, Rom 1965; M. J. S. DEWAR, «Hyperconjugation», Ronald Press Co., New York 1962.
- [4] C. T. MORTIMER, «Reaction Heats and Bond Strengths», Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1962.
- [5] E. HÜCKEL, «Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen», Verlag Chemie, Berlin 1938; *Z. Physik* **70**, 204 (1931).
- [6] A. STREITWIESER, JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, New York, London 1961.
- [7] W. v. E. DOERING & L. H. KNOX, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).
- [8] F. SONDHEIMER & R. WOLOVSKY, *Tetrahedron Letters* 1959, 3.
- [9] R. B. TURNER, W. R. MEADOR, W. v. E. DOERING, L. H. KNOX, J. R. MAYER & D. W. WILEY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4127 (1957).
- [10] A. E. BEEZER, C. T. MORTIMER, H. D. SPRINGALL, F. SONDHEIMER & R. WOLOVSKY, *J. chem. Soc.* 1965, 216; D. W. DAVIES, *Tetrahedron Letters* 1959, 84.
- [11] F. A. VAN-CATLEDGE & N. L. ALLINGER, persönliche Mitteilung; H.-R. BLATTMANN, E. HEILBRONNER & G. WAGNIÈRE, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4786 (1968).
- [12] E. VOGEL & H. D. ROTH, *Angew. Chemie* **76**, 145 (1964).
- [13] E. VOGEL, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters* **40**, 3613 (1965).
- [14] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Angew. Chemie* **76**, 785 (1964); F. SONDHEIMER & A. SHANI, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3186 (1964); **89**, 6310 (1967).
- [15] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965); N. A. BAILEY & R. MASON, *Chem. Commun.* 1967, 1039.
- [16] E. E. VAN TAMELEN & T. L. BURKOTH, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 151 (1967).
- [17] H. GÜNTHER, *Z. Naturforschung* **20b**, 948 (1965); W. BREMSER, Dissertation, Köln 1968.
- [18] H. R. BLATTMANN, W. A. BÖLL, E. HEILBRONNER, G. HOHLNEICHER, E. VOGEL & J. P. WEBER, *Helv.* **49**, 2017 (1966).
- [19] F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL & E. VOGEL, *Helv.* **48**, 1494 (1965).
- [20] F. GERSON, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [21] W. BREMSER, H. T. GRUNDER, E. HEILBRONNER & E. VOGEL, *Helv.* **50**, 84 (1967).
- [22] E. VOGEL, *Chimia* **22**, 21 (1968); E. VOGEL, in: «Aromaticity», Special Publication Nr. 21, S. 113, Chemical Society, London 1967.
- [23] F. D. ROSSINI, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», United States Government Printing Office, Washington 1952.
- [24] D. M. SPEROS & F. D. ROSSINI, *J. physic. Chemistry* **64**, 1723 (1960).
- [25] E. KOVÁTS, H. H. GÜNTHARD & P. A. PLATTNER, *Helv.* **38**, 1912 (1955); **40**, 2008 (1957).
- [26] P. BENDER & J. FABER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1450 (1952); R. S. BRADLEY & T. G. CLEASBY, *J. chem. Soc.* 1953, 1690.
- [27] J. L. FRANKLIN, *Ind. Eng. Chemistry* **41**, 1070 (1949); G. W. WHELAND, «Resonance in Organic Chemistry», John Wiley & Sons, New York 1955.
- [28] M. J. S. DEWAR & H. N. SCHMEISING, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959); **11**, 96 (1960); C. J. MCGINN, *ibid.* **18**, 311 (1962).
- [29] J. D. COX, *Tetrahedron* **19**, 1175 (1963).
- [30] K. S. PITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2140 (1948).
- [31] T. L. COTTRELL, «The Strength of Chemical Bonds», Butterworth Scientific Publications, London 1954.
- [32] G. E. COATES & L. E. SUTTON, *J. chem. Soc.* 1948, 1187.
- [33] D. W. VAN KREVELEN & H. A. G. CHERMIN, *Chem. Eng. Sci.* **7**, 66 (1952).
- [34] F. KLAGES, *Chem. Ber.* **82**, 358 (1949).
- [35] E. VOGEL, W. SCHRÖCK & W. A. BÖLL, *Angew. Chemie* **78**, 753 (1966).
- [36] R. HAGEN, E. HEILBRONNER & P. A. STRAUB, *Helv.* **50**, 2504 (1967); G. CHURGDOGLU & R. FUKS, *Tetrahedron Letters* 1963, 1715.
- [37] PARR INSTRUMENT COMPANY, Moline, Illinois, Manual 130 und 134.
- [38] G. BECKER & W. A. ROTH, *Z. physik. Chemie A* **174**, 104 (1935).
- [39] W. A. ROTH & G. BECKER, «Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen», Verlag Vieweg, Braunschweig (1956).

- [40] A. LINDER, «Planen und Auswerten von Versuchen», Verlag Birkhäuser AG, Basel 1959.
[41] F. D. ROSSINI, «Experimental Thermochemistry», Interscience Publishers, New York 1956.
[42] E. W. WASHBURN, J. Res. nat. Bur. Stand. *10*, 525 (1933).
[43] A. J. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», Longmans, Green & Co, London 1956.
[44] LANDOLT-BOERNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Springer Verlag, Göttingen 1961.
[45] A. LÜTTRINGHAUS, Ang. Chemie *A* *59*, 228 (1947); A. LÜTTRINGHAUS & G. VIERK, Chem. Ber. *82*, 376 (1949).
[46] K. L. WOLF & H. WEGHOFER, J. physik. Chemie *B* *49*, 194 (1938).
[47] A. MAGNUS & F. BECKER, Erdöl und Kohle *4*, 115 (1951).
[48] E. HEILBRONNER & P. A. STRAUB, «Hückel Molecular Orbitals», Springer Verlag, Berlin 1966.

49. Die reduktive Spaltung von Azofarbstoffen durch Dihydrochinoxaline¹⁾

von M. Schellenberg und R. Steinmetz²⁾

Forschungsabteilung der CIBA PHOTOCHEMIE AG, Fribourg

(11. I. 69)

Summary. The kinetics of the reduction of substituted azobenzenes by dihydroquinoxalines have been measured. Azo-compounds with electron-donating substituents in *o*- or *p*-position are reduced to the amines in neutral or acid solution, whereby two molecules of the reducing agent are consumed. If such substituents are absent, the reaction stops at the hydrazo stage. This is also the case with cleaveable azo-compounds in strongly alkaline solution.

Our kinetic measurements of the reductive cleavage reaction of methylorange are in agreement with only one mechanism, which is discussed in detail. The very high reactivity of protonated methylorange may be attributed to the formation of a mesomeric quinoid structure. Knowing the pH-dependence of the reaction rate allows the determination of the p*K*-value of the extremely unstable hydrazo stage of methylorange. The structure of the dihydroquinoxaline has a strong influence on ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger , and therefore on the reaction rate.

Die Reduktion von Azofarbstoffen zu ungefärbten Produkten spielt beim Ätzdruck und beim photographischen Silberfarb-Bleichverfahren eine fundamentale Rolle. Abhängig von den Reaktionsbedingungen, der Substitution der Azoverbindung und Art des verwendeten Reduktionsmittels, werden dabei verschiedene Reaktionsprodukte gebildet. Sowohl beim Ätzdruck als auch beim Silberfarb-Bleichverfahren können zu langsame Reaktionen durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden. Zu diesem Zweck werden im alkalischen Bereich u. a. Anthrachinone, im sauren Milieu z. B. 1,4-Diazine verwendet. Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit speziell mit der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen durch Dihydrochinoxaline beschäftigt. Voraussetzung für diese Untersuchung war das Verständnis der Redoxreaktionen von Chinoxalinen, die im ersten Abschnitt kurz besprochen werden sollen.

1. Redox- und Protonierungs-Gleichgewichte von Chinoxalinen

Chinoxaline bilden wie alle 1,4-Diazine reversible zweistufige Redoxgleichgewichte, wie sie in der folgenden Übersicht am Beispiel von 2-Methyl-3-benzoylchinoxalin dargestellt sind.

1) Teilweise vorgetragen am 3. Internationalen Farbensymposium vom 16. 5.–19. 5. 1967 in Interlaken und veröffentlicht in Form eines Autoreferates [1].

2) Gegenwärtige Adresse: BASF, Ludwigshafen.