

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

68. Jahrgang · Nr. 21 · Seite 661–688 · 7. November 1956

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Das Tropylium-Ion

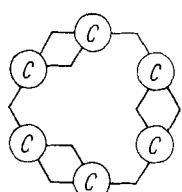
Von Prof. Dr. W. v. EGGERING DOERING und Dr. H. KRAUCH

Sterling-Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven Conn., USA.

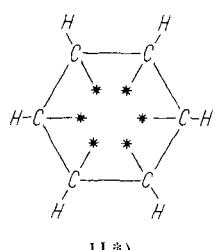
Die Entdeckung des salzartigen Cycloheptatrienyliumbromids, dessen Eigenschaften schon vor längerer Zeit durch quantenmechanische Arbeiten vorausgesagt waren, brachte eine weitere wichtige Stütze der 6-Regel des aromatischen Zustands. Darstellungen und Strukturbeweis werden beschrieben. Das Tropylium-Ion reagiert meist als elektrophiles Reagens unter Bildung 7-substituierter Tropilidene.

Zu seinen Derivaten zählen Tropon, Tropolon und Azulen.

Seit den klassischen Arbeiten von *Liebig* und *Wöhler* über die Benzoyl-Verbindungen<sup>1)</sup> und von *Mitscherlich* über das „Benzin“<sup>2)</sup> hat die Theorie des aromatischen Charakters das Interesse der organischen Chemiker in immer steigendem Maße beansprucht. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts wurden zahlreiche Versuche unternommen, geeignete Formulierungen für das Benzol zu finden<sup>3)</sup>. Die von *Kekulé* aufgestellte Cyclohexatrien-Formel I<sup>4)</sup> wurde von *Lothar Meyer* erweitert II<sup>5)</sup>:



I



II\*)

*Armstrong* und *v. Baeyer* haben ähnliche Vorstellungen später eingehender diskutiert und begründet<sup>6, 7)</sup>. 1891 erklärte *Bamberger* den aromatischen Charakter des Pyrrols dadurch, daß der Pyrrol-Stickstoff die beiden Valenzen, die er sonst bei der Bildung der Ammonium-Salze absättigt, in gleicher Weise mit den Valenzen der beiden anderen Doppelbindungen zur Ausbildung des „Benzol-Systems“ verwenden kann, wie dies die dritte Doppelbindung des Benzol-Kerns mit ihren zwei aktiven Valenzen tut<sup>8)</sup>. Nach *Bamberger* sind immer sechs Wertigkeiten erforderlich, um ein aromatisches System aufzubauen.

Um die Jahrhundertwende entwickelte *Thiele* mit seiner „Partialvalenzhypothese“ den Begriff des völligen Valenz-

ausgleichs zwischen den beiden *Kekulé*-Strukturen. *Kekulé* hatte in einer späteren Zusatzhypothese angenommen, daß zwischen den beiden Cyclohexatrien-Strukturen eine Oszillation, d. h. ein zeitlich so rascher Wechsel erfolge, daß keine der beiden Strukturen chemisch zu fassen sei und die Moleköl im Zeitmittel sechszählige Symmetrie besitze<sup>9, 10)</sup>.

*Richard Willstätter* hat als erster zu überprüfen versucht, ob der aromatische Charakter wirklich an diese sechszählige Symmetrie gebunden ist, oder ob nicht auch andere cyclische Polyene aromatischen Charakter aufweisen. Das Cyclooctatetraen konnte *Willstätter* erhalten<sup>11, 12)</sup>. Es zeigt wenig aromatischen Charakter und verhält sich eher wie ein normales Polyen<sup>13–22)</sup>. Die Synthese des Cyclobutadiens ist bis heute nicht geglückt<sup>23–24)</sup>.

Das Verständnis des aromatischen Charakters, wie das Verständnis der Natur der chemischen Bindung überhaupt, ist durch die moderne Quantentheorie wesentlich bereichert worden. *E. Hückel* hat als erster die ungesättigten und aromatischen Verbindungen von diesem Standpunkt aus bearbeitet, wobei es gelang, die Eigentümlichkeit der Konstitution dieser Verbindungen auf physikalische Grundgesetze zurückzuführen und dabei Voraussagen über das

- <sup>9)</sup> J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 306, 125 [1898].
- <sup>10)</sup> F. A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. 162, 77 [1872].
- <sup>11)</sup> R. Willstätter u. E. Waser, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3423 [1911].
- <sup>12)</sup> R. Willstätter u. M. Heidelberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 517 [1913].
- <sup>13)</sup> A. C. Cope u. C. Overberger, J. Amer. chem. Soc. 70, 1433 [1948].
- <sup>14)</sup> L. E. Craig, Chem. Reviews 49, 103 [1951].
- <sup>15)</sup> E. J. Proson, W. H. Johnson u. F. D. Rossini, J. Amer. chem. Soc. 69, 2068 [1947]; 72, 626 [1950].
- <sup>16)</sup> E. Lippincott, R. Lord u. R. McDonald, J. chem. Physics 16, 548 [1948].
- <sup>17)</sup> Dieselben, J. Amer. chem. Soc. 73, 3370 [1951].
- <sup>18)</sup> O. Bastiansen u. O. Hassel, Nature [London] 169, 128 [1947].
- <sup>19)</sup> Dieselben, Acta chem. scand. 3, 209 [1949].
- <sup>20)</sup> H. S. Kaufmann u. Mitarb., Nature [London] 161, 115 [1949].
- <sup>21)</sup> G. Briegleb, Fortschr. Chem. Forsch. I, 674 [1950].
- <sup>22)</sup> I. F. Karle, J. Chem. Physics 20, 65 [1952].
- <sup>23)</sup> R. Willstätter u. W. v. Schmädel, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1992 [1905].
- <sup>24)</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepe, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].
- <sup>25)</sup> R. Criegee u. Mitarb., Chem. Ber. 85, 126 [1953].
- <sup>26)</sup> W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1945, 258.
- <sup>27)</sup> W. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. 63, 1187 [1941].
- <sup>28)</sup> W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1945, 258.
- <sup>29)</sup> W. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. 63, 1187 [1941].
- <sup>30)</sup> W. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. 63, 2075 [1941].
- <sup>31)</sup> W. S. Rapson, R. C. Shuttleworth u. J. N. van Niekerk, J. chem. Soc. [London] 326 [1943].
- <sup>32)</sup> J. Waser u. Chia Si Lu, J. Amer. chem. Soc. 66, 2035 [1944].
- <sup>33)</sup> G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 63, 2075 [1941].
- <sup>34)</sup> C. A. Coulson u. G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge philos. Soc. 36, 193 [1940].
- <sup>35)</sup> C. W. Scherf, J. chem. Physics 27, 1583 [1953].
- <sup>36)</sup> R. D. Brown, Trans. Faraday Soc. 46, 146 [1950].

chemische und physikalische Verhalten zu machen<sup>35,36,37</sup>). Für die erste quantenmechanische Behandlung der Benzol-Molekel, sowie der Ringe  $C_5H_5$  und  $C_7H_7$ , verwendete *Hückel* 1931 zwei verschiedene Näherungsverfahren<sup>38</sup>). Das eine schloß sich an das von *Heitler* und *London* für die Wasserstoff-Molekel entwickelte Verfahren an<sup>39</sup>), das zweite, welches beim Benzol eingehendere Aussagen liefert, geht zurück auf ein Verfahren, das in der Theorie der Metalle und Halbleiter von *Bloch* benutzt wurde<sup>40</sup>). Bei seinen Betrachtungen unterschied *Hückel* erstmals zwischen Elektronen erster und zweiter Art, nach *Hund*  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen genannt<sup>41</sup>).

Zum Verständnis dieser beiden Elektronenarten seien die Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff-Atom kurz erläutert<sup>42, 43</sup>). Die vier äußeren Elektronenbahnen des Kohlenstoff-Atoms sind zunächst nicht gleichwertig, sondern man unterscheidet eine s- und drei p-Bahnen, die sich dann zu den vollkommen gleichen s,p-Bahnen bastardisieren. Beim Äthylen befinden sich je drei Elektronen der beiden Kohlenstoff-Atome auf solchen s,p-Bastardbahnen, indem sie die Bindung der vier Wasserstoff-Atome und die Bindung der Kohlenstoff-Atome aneinander vermitteln. Diese Elektronen nennt man  $\sigma$ -Elektronen oder Elektronen erster Art. Diese normalen Einfachbindungen sind axialsymmetrisch zwischen den beiden Atomen angeordnet. Die beiden am Äthylen noch verbleibenden Elektronen befinden sich auf reinen, nicht bastardisierten p-Bahnen. Sie sind nicht mehr axialsymmetrisch um die Verbindungslinie zwischen den beiden Atomen angeordnet, sondern ihr Wirkungsfeld steht senkrecht darauf, da sich die einzelnen Elektronenbahnen gegenseitig abstoßen. Diese Elektronen werden  $\pi$ -Elektronen oder Elektronen zweiter Art genannt.

Im Benzol betätigt jedes Kohlenstoff-Atom ebenfalls drei normale Einfachbindungen, und zwar eine zur Bindung des Wasserstoffs und zwei für die Ringbindungen. Die restlichen sechs Elektronen befinden sich auf p-Bahnen, die untereinander in Wechselwirkung treten zu molekularen Elektronenbahnen. Infolge der beim Äthylen erwähnten gegenseitigen Abstoßung der Elektronenbahnen ist der Ring eben gebaut, und die molekularen p-Elektronenbahnen sind senkrecht dazu angeordnet.

Durch Einführung derartiger Bedingungen in die Schrödinger-Gleichung erhielt *Hückel* folgende Gleichung für die Energieeigenwerte  $W_k$  der  $\pi$ -Elektronen:

$$W_k = W_0 - \alpha - 2\beta \cos \frac{2k}{n}, \quad k = 0, 1, 2, \dots (n-1)^{38}.$$

in der  $W_0$  der zum einzelnen Elektron gehörende tiefste Eigenwert ist,  $\alpha$  berücksichtigt die Coulomb-Kräfte und  $\beta$  die Wechselwirkungskräfte der  $\pi$ -Elektronen untereinander,  $n$  ist die Anzahl der p-Elektronenbahnen. Diese Gleichung lässt sich auf einfache Weise als Termschema grafisch darstellen.

In einem Kreis, dessen Mittelpunkt bei der Energie  $W_0 - \alpha$  liegt und dessen Radius  $2\beta$  beträgt, wird ein reguläres,  $n$ -seitiges Viereck eingezeichnet ( $n$  entspricht der Anzahl Kohlenstoff-Atome und p-Elektronenbahnen im Ring). Man erhält so  $n$  Terme, deren Abstände an der Ordinate die Energie der molekularen Elektronenbahnen ergeben, oder genauer die Energie der Elektronen, die die betreffende Bahn besetzt haben. Den Grundzustand der Molekel erhält man durch successive Besetzung der molekularen Elektronenbahnen mit Elektronen in ihrer energetischen Reihenfolge (nicht mehr als zwei gepaarte Elektronen in einer Bahn entspre-

<sup>33</sup>) *E. Hückel*, Z. Physik 60, 423 [1930].

<sup>34</sup>) *E. Hückel*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 641 [1930].

<sup>35</sup>) *E. Hückel*, ebenda 43, 752 [1937].

<sup>36</sup>) *E. Hückel*, Z. Physik 70, 204 [1931].

<sup>37</sup>) *W. Heitler* u. *F. London*, Z. Physik 44, 455 [1927].

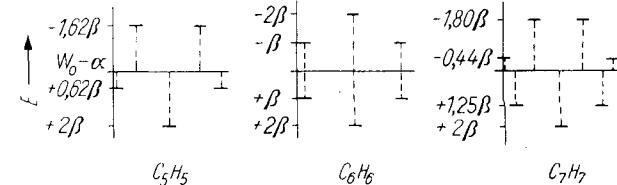
<sup>38</sup>) *F. Bloch*, Z. Physik 61, 206 [1930].

<sup>39</sup>) *F. Hund*, Z. Physik 73, 1 [1931]; 74, 429 [1932]; 75, 565 [1933].

<sup>40</sup>) *C. A. Coulson*: Valence, Oxford 1952.

<sup>41</sup>) *K. S. Pitzer*: Quantum Chemistry, New York 1953.

chend dem *Pauli-Prinzip*): Die beiden ersten besetzen die niedrigste Bahn und ergeben — als Beispiel sei Benzol gewählt — eine  $\pi$ -Elektronenenergie von  $2(W_0 - \alpha) + 4\beta$ . Die nächsten vier kommen in die beiden höheren Bahnen und ergeben eine Energie von  $4(W_0 - \alpha) + 4\beta$  oder eine Gesamtenergie von  $6(W_0 - \alpha) + 8\beta$ . Aus der  $\pi$ -Elektronenenergie des Äthylen von  $2(W_0 - \alpha) + 2\beta$  ergibt sich die des Cyclohexatriens zu  $6(W_0 - \alpha) + 6\beta$ . Die Differenz  $2\beta$  ist die Delokalisierungsgesamtenergie des Benzols. Man sieht, daß ein siebtes Elektron in eine höhere Bahn eingeführt werden müßte, und daß dabei die Resonanzenergie absinkt, und man erkennt, daß sich so die 6-Regel des aromatischen Zustands aus der Quantentheorie herleitet.



*E. Hückel* hat die Ringe  $C_5H_5$  und  $C_7H_7$  und das Auftreten ionoid aufzufassender Metallverbindungen wie das Cyclopentadienyl-kalium folgendermaßen gedeutet: „Der Fünfring hat die Tendenz, durch Aufnahme eines bindenden Elektrons die Sechsergruppe zu vervollständigen. Er verhält sich also zum Benzol etwa analog wie ein Halogen zum darauf folgenden Edelgas. Man könnte erwarten, daß umgekehrt der Siebenring die Neigung hätte, sein ungepaartes, nicht bindendes Elektron abzugeben, also ein positives Ion zu bilden, so daß er sich zum Benzol verhielte wie ein Alkali-Atom zum vorhergehenden Edelgas. Hieron ist allerdings nichts bekannt.“

*Roberts*, *Streitwieser* und *Regan* fanden die  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronenregel der aromatischen Stabilität durch das einfache „Molekular-Orbital“-Verfahren nur für monocyclische, konjugierte Polyolefine bestätigt<sup>44</sup>). Übereinstimmend mit *Hückel*<sup>37</sup>) errechneten sie folgende Delokalisierungsgesamtenergien DE für das Cyclopentadienyl- und das Cycloheptatrienyl-Kation, -Radikal und -Anion, wobei  $\beta$  17 kcal ist:

$$\begin{array}{ll} C_5H_5 & C_7H_7 \\ R^+ DE = 1,24 \beta \text{ (Triplet)} & DE = 2,99 \beta \\ R \text{ DE} = 1,85 \beta & DE = 2,54 \beta \\ R^- DE = 2,47 \beta & DE = 2,10 \beta \text{ (Triplet)} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} C_7H_7 & \\ DE = 2,99 \beta & \\ DE = 2,54 \beta & \\ DE = 2,10 \beta \text{ (Triplet)} & \end{array}$$

### Darstellung und Strukturbeweis

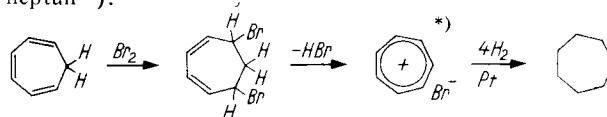
Ohne Zweifel hat schon 1891 das Tropylium-Ion die Welt zum erstenmal erblickt, ohne daß allerdings die Welt es als solches erkannt hat. Damals hat *Merling* das Tropiliden bromiert und anschließend erhitzt: „Wird das ölige Dibromtropiliden im Wasserbad erhitzt, so verwandelt es sich, indem langsam Bromwasserstoff entweicht, im Laufe von einigen Stunden in eine gebräunte, von Öl durchtränkte Kristallmasse, ein Gemenge von Benzylbromid mit einer noch nicht näher untersuchten bromhaltigen, aus Alkohol in gelben Tafeln kristallisierenden, in Äther unlöslichen Verbindung. Dieser Körper zerfließt an der Luft, vermutlich unter Abgabe von Bromwasserstoff, so schnell und verharzt so leicht, daß es bisher nicht gelang, denselben zu analysieren. Ich vermuthe, daß die Verbindung isomer mit dem ölichen Dibromtropiliden ist“<sup>45</sup>).

63 Jahre später und 23 Jahre nachdem *Erich Hückel* das Tropylium-Ion quantenmechanisch behandelt hatte, gelangten *Doering* und *Knox* wieder in den Besitz dieser gelben Tafeln, die sich als wasserlösliches Salz von der Bruttformel  $C_5H_7^+Br^-$  mit dem überraschend hohen Schmelzpunkt von  $203^\circ C$  erwiesen. Mit wäßriger Silbernitrat-Lösung

<sup>44</sup>) *J. D. Roberts*, *A. Streitwieser jr.* u. *Clare M. Regan*, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 [1954].

<sup>45</sup>) *G. Merling*, Ber. dtsc. chem. Ges. 24, 3108 [1891].

sung bildet die wässrige Lösung augenblicklich einen Niederschlag. Die katalytische Hydrierung führt zum Cycloheptan<sup>46)</sup>:



Die gelben Tafeln wurden entsprechend der Vorschrift von *Merling* durch Bromierung von Tropiliden und Erhitzen des flüssigen Dibromids erhalten. Die Kristalle werden beim Trocknen amorph, zerfließen an der Luft und sind unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln niedriger Polarität. Mit Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoff lassen sich aus der äthanolischen Lösung des Tropyliumbromids das Chlorid und das Jodid gewinnen. Das Chlorid (Fp 102 °C) zerfließt noch rascher an der Luft als das Bromid (Fp 203 °C). Das Jodid ist in verdünnter Lösung farblos, in konzentrierter gelb und als Kristall (Fp 136 °C) dunkelrot. Die Farbfolge, Chlorid farblos, Bromid gelb und Jodid rot deutet auf ein Charge-Transfer-Spektrum.

Die mit dem Tropyliumbromid und -chlorid isomeren Brom- und Chlortropilidene sind Flüssigkeiten, völlig unlöslich in Wasser, mischbar mit Pentan und geben keinen Niederschlag mit Silbernitrat. Sie wurden aus Brom- bzw. Chlorbenzol und Diazomethan durch Bestrahlung dargestellt<sup>47)</sup>.

Das UV-Spektrum nimmt am besten bei niedrigem  $p_{\text{H}}$  auf, weil in Wasser ein Gleichgewicht vorliegt zwischen dem Ion und dem Carbinol. Bei höherem  $p_{\text{H}}$  erhält man das Spektrum des kovalent gebundenen Carbinols und dazwischen Mischungen. Das Tropylium-Ion hat Banden bei:  $\lambda_{\text{min}}$  247 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,06) und  $\lambda_{\text{max}}$  275 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,64), während das Carbinol bei  $\lambda_{\text{min}}$  222 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,37) und  $\lambda_{\text{max}}$  251 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,00) absorbiert. Die gelbe Farbe des Kations röhrt nicht von einem Maximum her, sondern von einer weit ins langwellige abfallenden Schulter ähnlich wie bei den konjugierten Azulensäuren ( $\lambda_{\text{max}}$  350–370), für die eine Vinyltropylium-Struktur angenommen wird<sup>48, 49)</sup>.

Wenn auch diese chemischen Befunde kaum noch Zweifel ließen, daß das Tropylium-Ion wirklich gefunden war, so lieferten doch erst die Raman- und IR-spektroskopischen Untersuchungen von *Lippincott* und *Fataley* den absoluten und eindeutigen Strukturbeweis<sup>50)</sup>. Nach der Auswahlregel sind zwischen den einzelnen Energieniveaus nur bestimmte Übergänge möglich, die sich exakt berechnen lassen. So sind auf Grund völliger Symmetrie des Siebenrings und genau gleicher Atomabstände trotz 36 Freiheitsgraden der Vibration nur vier Banden im IR- und sieben Banden im Raman-Bereich errechnet worden. Ebenfalls auf Grund der hohen Symmetrie war gefordert worden, daß zwischen Raman- und IR-Frequenzen keine Koinzidenz auftritt. Tatsächlich sind in den Spektren des Tropylium-Ions diese Voraussagen in bemerkenswerter Weise erfüllt: Das IR-Spektrum zeigt nur vier Banden von stärkerer Intensität,

<sup>46)</sup> W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 [1954].

<sup>47)</sup> Dieser in ein reguläres Vieleck eingeschriebene Kreis soll ein System cyclischer, molekularer Elektronenbahnen repräsentieren, die sich aus soviel  $p$ -Elektronenbahnen zusammensetzen, als C-Atome zum Ring gehören, und die mit der gleichen Anzahl Elektronen besetzt sind, plus der Zahl der negativen Ladungen oder minus der Zahl der positiven Ladungen. Diese Schreibweise geht zurück auf die Benzol-Formel von *Kaufmann* (Hugo Kaufmann: Die Valenzlehre, Enke, Stuttgart 1911, S. 539) und lehnt sich an die punktierte Linie von *Thieles* Benzolformel an, die von *Nozoe* (Sci. Rep. Tōhoku Univ., Ser. I, 34 (4), 199 [1950]) und von *Dauben* und *Ringold* (J. Amer. chem. Soc. 73, 876 [1951]) für *Tropon* und *Tropolon* gebraucht wurde. Beide Schreibweisen machen es unnötig, Grenzstrukturen zu schreiben.

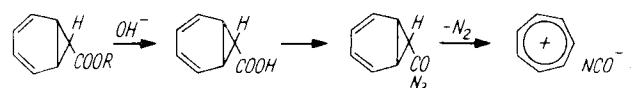
<sup>48)</sup> Dieselben, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

<sup>49)</sup> L. H. Chopard-dit-Jean u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 35, 2170 [1952].

<sup>50)</sup> E. Heilbronner u. M. Simonetta, Helv. chim. Acta 35, 1049 [1952]. W. G. Fataley u. E. R. Lippincott, J. Amer. chem. Soc. 77, 249 [1955].

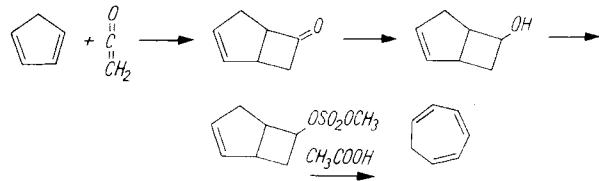
während die Spektren der isomeren Brom- und Chlortropilidene viel komplizierter sind und zwölf starke Banden zeigen. Auch im Ramanbereich wurde die Forderung voll erfüllt – es treten genau sieben Banden auf – und es sind keine Koinzidenzen mit dem IR vorhanden. Lage, Verteilung und relative Intensität der beobachteten Frequenzen passen in das Termschema eines aromatischen Systems. Es besteht gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Frequenzen des Benzols.

Zur Synthese des Tropylium-Ions verwenden *Dewar* und *Pettit* an Stelle von Tropiliden den Norcaradien-carbonsäureester, den man aus Benzol und Diazoessigester gewinnt. Durch milde alkalische Hydrolyse läßt sich die freie Säure darstellen, die über das Chlorid ins Azid überführt wird. Dieses wird in Benzol erhitzt, und unter Entweichen von Stickstoff bildet sich ein weißer Niederschlag (Fp 198 °C) in guter Ausbeute<sup>51)</sup>:



Das Produkt ist nicht ein normaler Isocyanatsäureester sondern ein Salz, das Isocyanat des Tropylium-Ions. Mit Bromwasserstoff in Nitromethan läßt sich die Cyansäure quantitativ ersetzen und das Tropyliumbromid kristallisiert erhalten. Dieses ist identisch mit dem von *Doering* und *Knox* erhaltenen Produkt. *Curtius*-Abbau der  $\alpha$ -Cycloheptatrien-carbonsäure in Alkohol führt zum kovalent gebundenen Urethan, das sich nicht ins Tropylium-Ion überführen läßt<sup>52)</sup>. Die Darstellung des Tropilidens war bislang recht kompliziert. Sie führt nach *Willstätter* über das Suberon (Cycloheptanon)<sup>53)</sup>, dessen Darstellung von *Kohler* später vereinfacht wurde<sup>54)</sup>. In das Suberon wurden über sechs Stufen die drei Doppelbindungen eingeführt.

Durch ein Verfahren von *Dryden* wird Bicycloheptaenon aus Cyclopentadien und Keten gewonnen, zum Alkohol reduziert und dessen Methylschwefelsäureester mit Eisessig ins Tropilidens umgelagert<sup>55)</sup>:

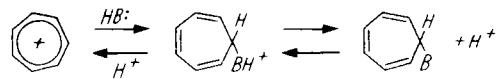


Diese Synthese erleichterte den Zugang zum Tropylium-Ion nach dem *Merling-Doering*-Verfahren<sup>45, 46)</sup>.

Am einfachsten läßt sich neuerdings das Tropylium-Ion gewinnen, wenn man Benzol mit Diazomethan reagieren läßt, das Tropilidene ohne Isolierung direkt bromiert und das Produkt im Vakuum erhitzt. Die Ausbeute beträgt dabei 92% an Rohprodukt und 60% an ganz reinem Produkt<sup>47)</sup>.

### Reaktionen des Tropylium-Ions<sup>47)</sup>

Das Tropylium-Ion reagiert meist als elektrophiles Reagens mit Basen. Dabei erhält man, wie zu erwarten war, 7-substituierte Tropilidene. Ob eine Reaktion stattfindet oder nicht, hängt ab von der Lage des Gleichgewichtes:



<sup>51)</sup> M. J. S. Dewar u. R. Pettit, Chem. and Ind. 1955, 199.

<sup>52)</sup> A. W. Johnson u. M. Tisler, ebenda 1954, 1427.

<sup>53)</sup> R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. 317, 204 [1901].

<sup>54)</sup> E. P. Kohler, M. Tisler, H. Potter u. H. T. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 61, 1057 [1939].

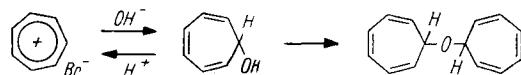
<sup>55)</sup> H. L. Dryden jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 2841 [1954].

Chlorid, Bromid und Jodid sind schwache Basen, infolgedessen liegt das Gleichgewicht ganz links. Wasser ist schon eine stärkere Base und man kann bereits das Gleichgewicht messen.



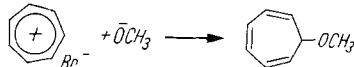
In erster Näherung ist die Gleichgewichtskonstante gleich der Wasserstoffionen-Konzentration am Punkt halber Neutralisation und kann leicht potentiometrisch bestimmt werden. Der Wert beträgt bei  $25^\circ K = 1,8 \cdot 10^{-5}$  und zeigt, daß das Tropylium-Ion gegenüber Wasser als Base ungefähr die gleiche Säurestärke besitzt wie Essigsäure<sup>46)</sup>.

Die Reaktion mit  $OH^-$ -Ionen in Wasser verläuft in zwei Stufen; zuerst bildet sich das Carbinol. Dieses ist aber auch noch eine Base und reagiert infolgedessen mit weiterem Tropylium-Ion unter Bildung des Äthers, der in Wasser unlöslich ist, sich abscheidet und so das Gleichgewicht ganz nach rechts verschiebt. Aus diesem Grund läßt sich das Carbinol nicht fassen, man erhält immer nur den Äther:

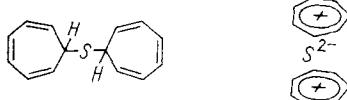


In verdünnter Lösung ist diese Reaktion reversibel, d. h. man kann zuerst das Tropylium-Ion titrieren mit  $0,1\text{n } OH^-$  zum Äther und anschließend mit  $0,1\text{n } H^+$  zurücktitrieren zum Tropylium-Ion.

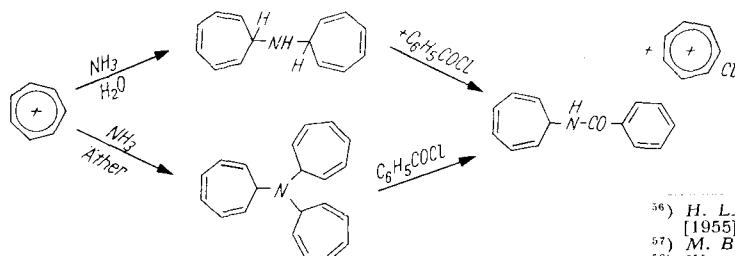
Die Reaktion mit Alkoholen ist einstufig, man erhält direkt die entsprechenden Äther. Schon beim Trocknen des Kristall-Äthanol enthaltenden Tropyliumbromids entsteht der Tropyl-äthyläther als störendes Nebenprodukt. Ein Versuch Tropilidendibromid durch Kochen mit Natriummethylat direkt in Methyl-tropyläther zu überführen scheiterte, ergab aber in einer unerwarteten oxydativen Umlagerung eine kleine Menge Benzaldehyd. Leicht dagegen erhält man den Methyltropyläther aus Tropyliumbromid und Methylat:



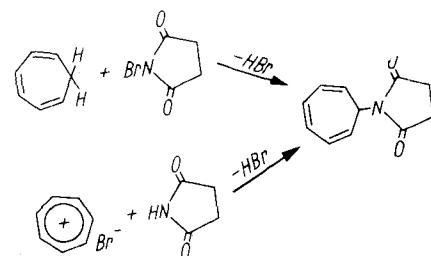
Ähnlich wie Wasser reagieren auch Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die primären Produkte sind jedoch nicht zu fassen, da sie ihrer Basizität wegen sogleich mit weiterem Tropylium-Ion reagieren. Das Disulfid hat nahezu das gleiche UV-Spektrum (in Isooctan;  $\lambda_{min} 234 \text{ m}\mu$  log  $\epsilon 3,55$ ;  $\lambda_{max} 254\text{--}258 \text{ m}\mu$ , log  $\epsilon 381$ ) wie der Ditropyläther (in Isooctan  $\lambda_{min} 234 \text{ m}\mu$ , log  $\epsilon 3,80$ ,  $\lambda_{max} 256\text{--}260 \text{ m}\mu$ , log  $\epsilon 4,02$ ). Damit dürfte eine „sandwich“-Struktur für das Ditropylsulfid auszuschließen sein:



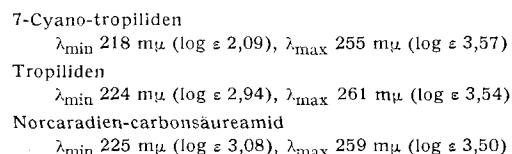
Mit gesättigtem wäßrigem Ammoniak erhält man das sekundäre Amin, Ditropylamin, mit gesättigter ätherischer Ammoniak-Lösung das tertiäre Amin, Tritropylamin. Beide Amine reagieren mit Benzoylchlorid zu N-Tropyl-benzamid in eigenartiger Weise, die sich durch die Stabilität des freiwerdenden Tropylium-Ions erklären läßt:



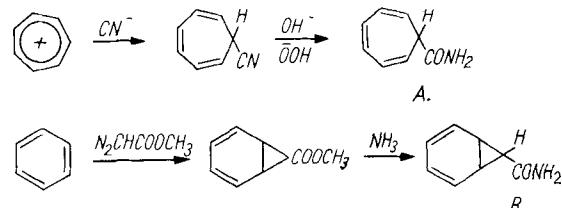
Dimethylamin ergibt in glatter Reaktion Dimethyltropylamin. Derivate des noch nicht bekannten Tropylamins lassen sich aus Tropyliumbromid und Amiden herstellen. Succinimid ergibt in Pyridin N-Tropylsuccinimid, eine Substanz, die von Dryden und Burgert schon aus Tropiliden und N-Bromsuccinimid erhalten wurde<sup>56)</sup>:



Acetamid und Benzamid ergeben N-Tropyl-acetamid und N-Tropyl-benzamid. Auch mit Cyanid bildet sich kein Salz; wie man schon am flüssigen Zustand des 7-Cyano-tropilidens und am Vergleich des UV-Spektrums mit den Spektren des Tropilidens und des Norcaradien-carbonsäureamids sehen kann:

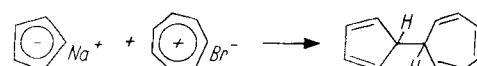


Verseifung des Nitrils mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung führt zum Säureamid (A), das sich durch Mischschmelzpunkt ( $140\text{--}141^\circ C$ ) und IR-Spektrum identisch zeigte mit dem Norcaradien-carbonsäureamid (B), das nach Buchner aus Benzol und Diazoessigester dargestellt war<sup>57)</sup>:



Tropylcyanid reagiert mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Desoxybenzoin in 42% Ausbeute. In dieser Umlagerung des Tropilidens-Systems ist die Resonanzenergie des Benzol-Systems die treibende Kraft.

Es wurde auch versucht, das Tropylium-cyclopentadienylat darzustellen, indem Cyclopentadienyl-natrium in Tetrahydrofuran mit Tropyliumbromid umgesetzt wurde. Man erhielt aber kein Salz, sondern das 7-Cyclopentadienyl-tropiliden ( $0,6 \text{ D}$ )<sup>58)</sup>.



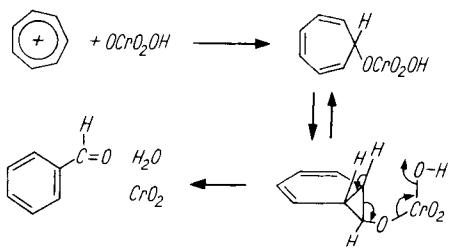
Durch Chromsäure in Eisessig oder durch Silberoxyd in Wasser wird Tropyliumbromid in guter Ausbeute zu Benzaldehyd oxydiert. Während über den Verlauf der Oxydation mit Silberoxyd, die wahrscheinlich über das Carbinol geht, noch keine genaue Aussage möglich ist, läßt sich der Mechanismus der Chromsäure-Oxydation wie viele andere aromatisierende Umlagerungen im Tropolon- und Tropiliden-Gebiet — über 100 Reaktionen

<sup>56)</sup> H. L. Dryden u. B. E. Burgert, J. Amer. chem. Soc. 77, 5633 [1955].

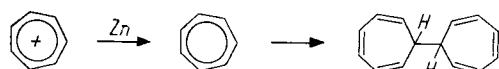
<sup>57)</sup> M. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 982 [1901].

<sup>58)</sup> W. v. E. Doering u. R. S. Rouse, unveröffentl.

dieses Typs sind bekannt<sup>59)</sup> — leicht über Norcaradien-Tautomere formulieren:

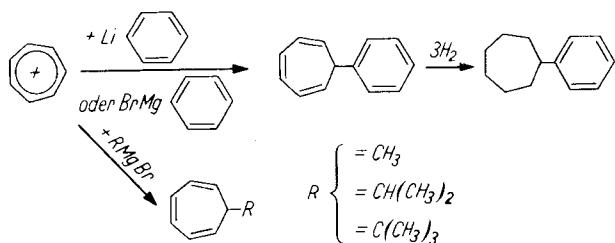


Bemerkenswert erscheint die Reduktion mit Zinkstaub, die zum Ditropyl führt. Dieses läßt sich katalytisch zum Dicycloheptyl hydrieren. Das Dicycloheptyl ist identisch mit dem von *Mayer* und *Doering* auf anderem Weg erhaltenen Produkt<sup>60)</sup>. Das UV-Spektrum ist dem des Tropilidens sehr ähnlich, so daß die symmetrische Struktur gerechtfertigt erscheint.



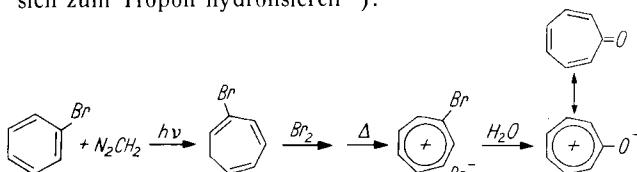
Man kann annehmen, daß zunächst das Tropylium-Kation entladen wird und das entstandene Radikal sich rasch dimerisiert. Der Übergang von zwei Elektronen und damit das Auftreten eines Carbanions kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall große Mengen Tropilidene durch Reaktion mit Wasser entstehen müßten. Jedenfalls steht fest, daß das freie Tropyl-Radikal nicht stabil ist wie z. B. das Triphenylmethyl-Radikal, trotz der hohen Resonanzenergie, die mit 2,56  $\beta$  berechnet wurde<sup>61)</sup>.

In einigen Fällen reagiert das Tropylium-Ion auch mit Carbanionen, wie den nukleophilen Reagentien, z. B. Lithiumphenyl oder Phenylmagnesiumbromid. Man erhält in diesen Fällen 7-Phenyltropiliden, das sich zum Phenylcycloheptan hydrieren läßt. Entsprechend verläuft die Reaktion mit aliphatischen Grignard-Reagentien unter Bildung 7-substituierter Tropilidene. Methyl-, Isopropyl- und Tertiärbutylmagnesium-Salze wurden umgesetzt<sup>47)</sup>:



### Substituierte Tropylium-Salze

Aus Brombenzol und Diazomethan erhält man durch Belichten Bromtropiliden, dessen Bromierung und Hitzebehandlung Brom-tropylium-bromid ergibt. Dieses läßt sich zum Tropon hydrolysieren<sup>47)</sup>:



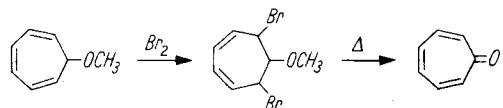
Methoxytropiliden läßt sich genau wie Tropiliden selbst leicht bromieren zum Dibrom-methyläther in 49% Ausbeute, dessen UV-Spektrum dem des Dibromtropilidens

<sup>59)</sup> P. Pauson, Chem. Reviews 53, 76 [1955].

<sup>60)</sup> J. R. Mayer, Dissertation Yale University 1955.

<sup>61)</sup> J. L. Franklin u. F. H. Field, J. Amer. chem. Soc. 75, 2819 [1953].

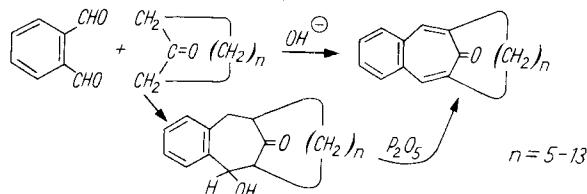
sehr ähnlich ist. Aus der Lage der Banden kann man auf eine konjugierte Dien-Struktur schließen. Wird das Dibrom-methoxytropiliden unter verminderter Druck auf 95–100 °C erhitzt, so erstarrt die Substanz unter Gasentwicklung und es sublimiert Tropon-Bromwasserstoff in quantitativer Ausbeute. Nach dem Entfernen des Bromwasserstoffs zeigt das freie Tropon Identität des IR-Spektrums mit dem von *Doering* und *Detert* dargestellten Produkt<sup>62)</sup>.



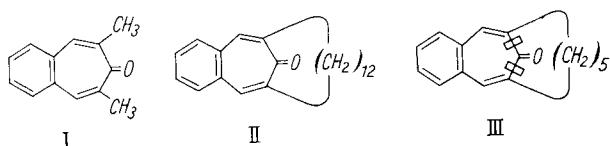
Tropon ist stark polar (4,17 D)<sup>63, 64, 65)</sup> und dementsprechend hat auch die Carbonyl-Gruppe einen geringen Doppelbindungscharakter und eine vertiefte Schwingungsfrequenz<sup>62)</sup>:

$$\text{Tropon: } \tilde{\nu}_{\text{OC}} = 1638 \text{ cm}^{-1} \text{ bzw. } 1582 \text{ cm}^{-1} \text{ }^{62)} \\ \text{Cycloheptanon: } \tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1699 \text{ cm}^{-1} \text{ }^{66)}$$

Die Delokalisierungsenergie im Tropon-System wurde neuerdings auf originelle Weise bestimmt. *Heilbronner*, *Eschenmoser*, *Else Kloster-Jensen* und *Tarköy*<sup>67)</sup> stellten zunächst durch alkalische Kondensation von Phthalaldehyd mit den entsprechenden Cyclanonen 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone nach der von *Thiele*<sup>68)</sup> für 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropone angegebenen Methode dar:



Aus den spektroskopischen Eigenschaften zeigt sich, daß die sterische Hinderung der Benzotropylium-Resonanz mit wachsender Ringgröße abnimmt. Die Bildungsenthalpien wurden aus den Verbrennungswärmen nach dem Verfahren von *K. S. Pitzer*<sup>43)</sup> bestimmt:



I und II haben fast die gleiche Delokalisierungsenergie von 83 kcal/mol. Demgegenüber fällt III um 36 kcal/mol ab relativ zu I und II, was durch die sterische Hinderung der Coplanarität des 4,5-Benzotroponsystems hervorgerufen wird<sup>69)</sup>.

Aus dieser hohen Resonanzenergie, dem hohen Dipolmoment und dem spektroskopischen Verhalten zeigt sich, daß man das Tropon als Tropyliumoxyd formulieren kann.

Auch für das Tropolon sollte man ein aromatisches Tropylium-System annehmen. Bisher nahm man entweder die Struktur eines Dihydroxy-tropylium-Ions oder die eines konjugierten, enolisierten Diketons an. Es gibt aber eine Reaktion, die nur erklärbar ist, wenn die Tropolonhydrochloride als 1,2-Dihydroxy-tropylium-Ionen vorliegen: die

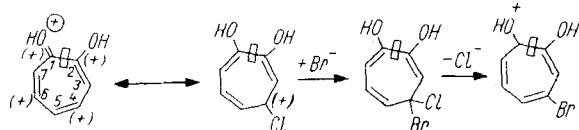
<sup>62)</sup> W. v. E. Doering u. F. L. Detert, J. Amer. chem. Soc. 73, 876 [1951].  
<sup>63)</sup> T. Nozoe u. Mitarb., Bull. Soc. chim. [Japan] 26, 272 [1953].

<sup>64)</sup> Dieselben, Proc. Japan. Acad. Sci. 29, 452 [1953].  
<sup>65)</sup> A. Di Giacomo u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 74, 4411 [1952].

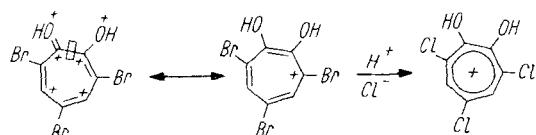
<sup>66)</sup> G. P. Scott u. D. S. Tarbell, J. Amer. chem. Soc. 72, 240 [1950].  
<sup>67)</sup> E. Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 39, 786 [1956].

<sup>68)</sup> J. Thiele u. E. Weitz, Liebigs Ann. Chem. 377, 1 [1910].  
<sup>69)</sup> R. W. Schmid, E. Kloster-Jensen, E. Kovats u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 39, 806 [1956].

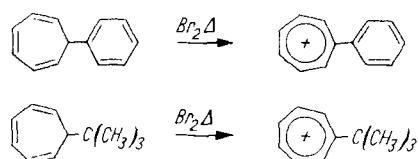
Halogen-Austauschreaktion:  $\beta$ -Chlortropolon gibt mit Bromwasserstoff  $\beta$ -Bromtropolon. Diese Reaktion kann man noch mit dem Diketon-Modell erklären, wobei zwischen den Kohlenstoff-Atomen 1 und 2 eine Resonanzbarriere liegt. Eine partielle positive Ladung liegt nicht nur an den beiden Sauerstoff-Atomen, sondern auch an den Kohlenstoff-Atomen 2, 4 und 6, wodurch an diesen Positionen der Halogen-Austausch ermöglicht wird<sup>70, 71</sup>.



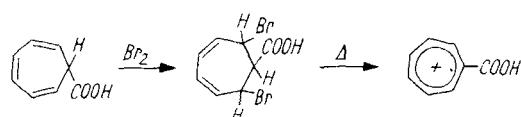
Es zeigte sich aber, daß keineswegs nur  $\beta$ -ständiges Halogen austauschbar ist, sondern auch  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständiges, wie z. B. beim 3,5,7-tribromtropolon, wo alle drei Brom-Atome gegen Chlor vertauscht werden. Daß alle Positionen vollkommen gleichberechtigt sind, ist nur so zu erklären, daß die Barriere zwischen 1 und 2 wegfällt und ein aromatisches System vorliegt.



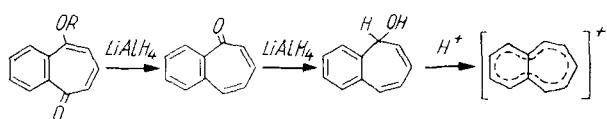
Wie schon am Bromtropiliden gezeigt, lassen sich substituierte Tropylium-Salze allgemein durch Bromierung und anschließendes Erwärmen darstellen. Auf diese Weise wurde das aus Phenylmagnesiumbromid oder Phenyllithium und Tropyliumbromid erhaltene Phenyltropiliden in das Phenyltropyliumbromid verwandelt, und ebenso die mit aliphatischen Grignard-Verbindungen erhaltenen Tropilide zu den entsprechenden Tropylium-Salzen<sup>72</sup>:



Auf dem gleichen Wege gelangten Johnson und Tisler von der Cycloheptatriencarbonsäure zur Tropyliumcarbonsäure<sup>72</sup>:



Rennhard, Heilbronner und Eschenmoser reduzierten den Isobutyläther des 3-Hydroxy-benzocycloheptatrien-7-on mit Lithium-aluminiumhydrid zum 2,3-Benzotropon. Weitere Reduktion führte zum Alkohol, der mit wässrigen Säuren tiefgelbe Salze des Benzotropylium-Ions gibt<sup>73</sup>:



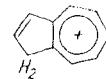
<sup>70</sup> W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 74, 5683 [1952].

<sup>71</sup> W. v. E. Doering u. C. F. Hiskey, J. Amer. chem. Soc. 74, 5688 [1952].

<sup>72</sup> A. W. Johnson u. M. Tisler, Chem. and Ind. 1955, 199.

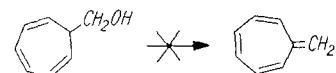
<sup>73</sup> H. H. Rennhard, E. Heilbronner u. A. Eschenmoser, ebenda 415 [1955]; W. H. Schaeppi, R. W. Schmid u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 35, 2, 2170 [1952].

In diesem Zusammenhang muß auch das Azulen erwähnt werden, dessen Salze in Vinyltropylium-Struktur formuliert werden<sup>74, 75</sup>:



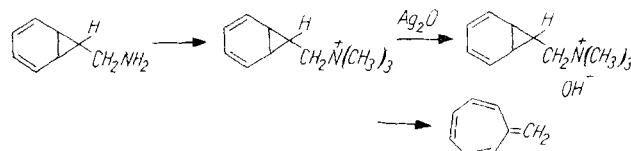
### Heptafulven, Heptafulvalen

Unter den nichtbenzolischen, aromatischen Verbindungen sind noch zwei zu erwähnen, die auch sieben Kohlenstoff-Atome im Ring haben. Methylen-cycloheptatrien oder Heptafulven wurde schon vor seiner Synthese von Berthier und Pullman theoretisch behandelt<sup>74, 75</sup>. Grundmann, Ottmann und Gollner versuchten, es aus Tropiliden-3-methanol durch Wasserabspaltung herzustellen<sup>76</sup>), konn-



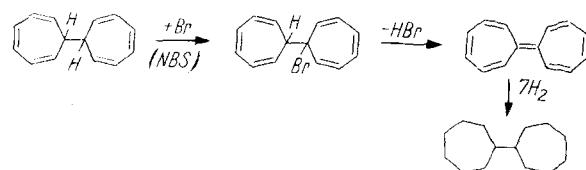
ten jedoch mit Oxalsäure, katalytischen Mengen Jod, p-Toluolsulfosäure, der Chugaev-Reaktion und durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat nur polymere Produkte erhalten.

Doering und Wiley gingen vom Norcaradien-carbonsäureamid aus, das sie mit Lithium-aluminiumhydrid zum 7-Norcaradienyl-methylamin reduzierten. Nach erschöpfender Methylierung wurde das Jodid mit Silberoxyd behandelt<sup>77</sup>).



Das rote Heptafulven ist sehr empfindlich, besonders gegen Säuren. Nur in verdünnten Lösungen bei  $-60^{\circ}\text{C}$  ist es kurze Zeit beständig. Die katalytische Hydrierung ergab Methylcycloheptan. Heptafulven in Hexan ergibt mit Bromwasserstoff in Hexan bei  $-80^{\circ}\text{C}$  einen kristallinen Niederschlag, der sich in Wasser löst, also vermutlich Methyltropylium-Struktur besitzt.

Auch das Heptafulvalen ist schon vor seiner Synthese Gegenstand theoretischer Betrachtung gewesen<sup>78</sup>). Die Synthese gelang Doering und Mayer<sup>60</sup>) durch Bromierung von Dihydro-heptafulvalen, das Doering und Knox bei der Reduktion des Tropyliumbromids erhalten hatten<sup>77</sup>:



Die Bromierung erfolgte mit N-Bromsuccinimid, die Bromwasserstoff-Abspaltung mit Trimethylamin. Das Heptafulvalen kristallisiert aus Pentan in tiefroten Blättchen ( $\text{Fp } 121^{\circ}\text{C}$ ). Die katalytische Hydrierung führte zum Dicycloheptan. Heptafulvalen neigt zwar auch in Gegenwart von Säure zur Polymerisation, ist aber bei weitem

<sup>74</sup> C. Berthier u. B. Pullman, Trans. Faraday Soc. 45, 484 [1948].

<sup>75</sup> G. E. Wheland u. D. E. Mann, J. chem. Physics 17, 246 [1949].

<sup>76</sup> C. Grundmann, G. Ottmann u. G. Gollner, Liebigs Ann. Chem. 582, 178 [1953].

<sup>77</sup> D. W. Wiley, Dissertation Yale University 1954.

<sup>78</sup> E. D. Bergmann, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, A. Pullman u. B. Pullman, Bull. Soc. chim. France 78, 684 [1951].

stabiler als Heptafulven. Eine Molekular-Orbital-Betrachtung hatte ergeben, daß das Heptafulvalen instabil sein sollte, was sich mit den experimentellen Erfahrungen nicht deckt. Dagegen wurden die Voraussagen über das UV-Spektrum durch die gemessenen Werte weitgehend erfüllt<sup>79).</sup>

Turner hat die Hydrierungswärme von Heptafulven und Heptafulvalen gemessen. Wie von der Theorie vorausgesagt, haben beide eine beachtliche Resonanzenergie<sup>80).</sup>

<sup>79)</sup> E. D. Bergmann, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, M. Mayot, A. Pullman u. B. Pullman, Bull. Soc. chim. France 18, 697 [1951].

<sup>80)</sup> R. B. Turner, Referatenband 14, Int. Kongreß f. reine u. angew. Chemie, Vortrag 594, S. 387.

## Schlußbetrachtung

Durch die Existenz des Tropylium-Ions als stabiles Carbonium-Ion wird die Voraussage Erich Hückels voll erfüllt. Diese Tatsache ist besonders bemerkenswert, da die quantenmechanischen Berechnungen in diesem Fall 23 Jahre vor der Synthese ausgeführt wurden. Man hat nun das Cyclopentadienylum-Ion, das Benzol und das Tropylium-Ion als die drei 6 Elektronen enthaltenden, aromatischen Systeme mit 5, 6 und 7 C-Atomen im Ring zu betrachten. Das Tropylium-Ion ist der Grundkörper der aromatischen 7-Ringsysteme.

Eingegangen am 23. Juli 1956 [A 751]

# Bedeutung isosbestischer Punkte für die spektrophotometrische Untersuchung chemischer Zeitreaktionen und Gleichgewichte

Von Priv.-Doz. Dr. H. L. SCHLÄFER und Dipl. Chem. O. KLING

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Die Bedingungen für das Auftreten von isosbestischen Punkten bei spektrophotometrischen Untersuchungen werden angegeben. Weiterhin wird ihre Bedeutung als Hilfsmittel für die Aufklärung von Reaktionsabläufen diskutiert.

## 1. Einleitung

Nimmt man die Absorptionskurve einer Lösung unter verschiedenen Bedingungen auf, so findet man bisweilen, daß die so erhaltene Kurvenschar an einer oder mehreren Stellen durch den gleichen Punkt läuft. Solche ausgezeichneten Punkte werden als isosbestische Punkte (Punkte gleichbleibender Extinktion) bezeichnet. Sie wurden zum ersten Mal durch A. Thiel<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Farbumschlages organischer Indikatoren eingehend studiert, nachdem sie bereits früher verschiedentlich beobachtet worden waren<sup>2)</sup>. Spezielle Folgerungen aus dem Vorhandensein derartiger isosbestischer Punkte wurden aber später meist nur im Rahmen der jeweiligen Arbeiten gezogen, bei denen es sich fast ausschließlich um Untersuchungen an stationären Gleichgewichten handelte<sup>3)</sup>. Da jedoch diese spektrale Eigenschaft vor allem für die spektrophotometrische Untersuchung chemischer — auch zeitabhängiger — Reaktionen von ganz allgemeiner Bedeutung ist, erscheint es von Interesse, sie eingehend zu besprechen. Die im Folgenden zusammengestellten Kriterien sind zunächst für gerichtete zeitabhängige (langsam ablaufende) Reaktionen angegeben. Sie gelten aber unter bestimmten Voraussetzungen auch für alle entsprechenden reinen stationären Gleichgewichte, d. h. schnell ablaufende Reaktionen, die man daher im Gleichgewicht untersucht.

Bei den folgenden Betrachtungen ist Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes<sup>4)</sup>

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \cdot c \cdot d, \quad (1)$$

worin  $I_0$  Intensität des einfallenden Lichtes,  $I$  Intensität des austretenden Lichtes,  $E$  Extinktion,  $\epsilon$  molarer dekadischer Extinktionskoeffizient,  $c$  Konzentration in Mol/l,  $d$  Schichtdicke in cm bedeuten, für jede einzelne der absorbierenden Komponenten vorausgesetzt. Die Lösungen müssen soweit verdünnt sein, daß das Massenwirkungsgesetz in seiner klassischen Form anwendbar ist. Der Einfachheit halber wird immer auf die Schichtdicke 1 cm bezogen. Ferner sei vorausgesetzt, daß zwischen den Komponenten

<sup>1)</sup> A. Thiel, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. 18, 38 [1924].

<sup>2)</sup> F. Weigert, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1527 [1916]. Vgl. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, Kap. VII ff.

<sup>3)</sup> Vgl. G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektralphotometrie, Springer-Verlag, Berlin, 3. Aufl. 1955, S. 34, 40.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 23 ff.

der Lösung außer der angenommenen Reaktionsgleichung keine merkliche Wechselwirkung (z. B. Sekundärreaktionen, Assoziationen usw.) existiert, so daß die Gesamtintinktion sich praktisch als Summe der Einzelexintinktionen aller absorbierenden Bestandteile darstellen läßt. Für eine Lösung mit den Komponenten 1, 2, 3, ...,  $i$ , deren Konzentrationen  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$  sind, gilt dann:

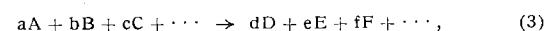
$$E = \sum_i E_i = \sum_i \epsilon_i \cdot c_i. \quad (2)$$

Bei den chemischen Reaktionen, an denen das Auftreten von isosbestischen Punkten diskutiert werden soll, sind zwei Typen zu unterscheiden, nämlich gerichtete zeitabhängige Reaktionen und Gleichgewichte. Im ersten Fall bilden sich die Endprodukte mit meßbarer Geschwindigkeit aus den Ausgangsprodukten. Im zweiten Fall stellt sich beim Zusammengesetzen der Reaktionspartner zwischen den Ausgangs- und Endprodukten praktisch sofort ein bestimmtes Gleichgewicht ein.

## 2. Fälle, bei denen isosbestische Punkte auftreten können

### A) Zeitabhängige Reaktionen

Wir betrachten eine Reaktion



wobei die stöchiometrischen Umsetzungszahlen durch  $a, b, c, \dots$  gekennzeichnet sind. Vorausgesetzt sei zunächst, daß die reagierenden Stoffe in den durch die Umsetzungs-gleichung vorgeschriebenen stöchiometrischen Mengen vorhanden sind. Weiterhin wird angenommen, daß keinerlei Folgereaktionen die durch die Reaktionsgleichung eindeutig vorgegebenen Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner untereinander stören. Für die Gesamtintinktion gilt zu jedem Zeitpunkt

$$E = E_A + E_B + E_C + \dots + E_D + E_E + E_F + \dots. \quad (4)$$

Die Bedingung für das Auftreten von isosbestischen Punkten lautet:

$$E(t) \lambda = \text{const.} \quad (5)$$

Insbesondere sollte in diesen ausgezeichneten Punkten die Extinktion zur Zeit  $t = 0$  gleich derjenigen zur Zeit