

# WASSERSTOFF-ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN NICHTBENZOIDER AROMATEN—I

## ÜBER DEN H—D-AUSTAUSCH ZWISCHEN AZULEN UND PYRROLIDIN-[D]\*

C. WEISS

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

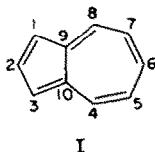
(Received 21 May 1965)

**Zusammenfassung**—Es wird die Kinetik der H—D-Austauschreaktion zwischen Azulene und Pyrrolidin-[D] bei 200° untersucht. Die spezifischen Austauschkonstanten der nichtäquivalenten Wasserstoffatome des Azulens betragen (in  $\text{sec}^{-1}$ )  $3.4 \times 10^{-4}$  (H-1, H-3),  $1.9 \times 10^{-5}$  (H-2) und  $6.0 \times 10^{-7}$  (Mittelwert für H-Atome des Siebenringes). Die Reaktion verläuft erster Ordnung bezüglich des Azulens und zweiter bezüglich der Base. Die Resultate werden anhand eines mehrstufigen Reaktionsmechanismus diskutiert.

**Abstract**—The kinetics of deuterio-exchange between azulene and pyrrolidine-d have been studied at 200°. Pseudo first-order rate constants of nonequivalent hydrogens of azulene are (in  $\text{sec}^{-1}$ )  $3.4 \times 10^{-4}$  (H-1, H-3),  $1.9 \times 10^{-5}$  (H-2) and  $6.0 \times 10^{-7}$  (average value for all hydrogens of the seven-membered ring). The exchange reaction is first order in concentration azulene and second order in concentration of pyrrolidine. The results are discussed and a three-stage reaction mechanism is proposed.

### EINLEITUNG

Das Azulene (I) ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantenchemischer Näherungsrechnungen<sup>1</sup> in den Positionen 1 und 3 elektrophilen sowie in den Positionen 4, 6 und 8 nukleophilen Substitutionsreaktionen leicht zugänglich.<sup>2-5</sup> Einige 1,3-disubstituierte Azulene gehen darüber hinaus elektrophile Substitutionen auch in 2-, 5- oder 7-Stellung ein.<sup>6,7</sup> Quantitative experimentelle Daten über die relativen



\* Auszugsweise vorgetragen auf der 3. Arbeitstagung über stabile Isotope in Leipzig, November 1963.

<sup>1</sup> E. Heilbronner in D. Ginsburg, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds*. Interscience, New York (1959).

<sup>2</sup> K. Hafner, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958).

<sup>3</sup> W. Keller-Schierlein in D. Ginsburg, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds*. Interscience, New York (1959).

<sup>4</sup> K. Hafner und H. Weldes, *Liebigs Ann.* **606**, 90 (1957).

<sup>5</sup> K. Hafner, C. Bernhard und R. Müller, *Liebigs Ann.* **650**, 35 (1961).

<sup>6</sup> A. G. Anderson und L. L. Replogle, *J. Org. Chem.* **28**, 2578 (1963).

<sup>7</sup> K. Hafner und K.-L. Moritz, *Liebigs Ann.* **656**, 40 (1962).

Reaktivitäten der nichtäquivalenten Positionen in I stehen dagegen unseres Wissens bisher nicht zur Verfügung. In der Reihe der benzoiden Aromaten wurden für Reaktivitätsmessungen recht erfolgreich säure- oder basenkatalysierte Wasserstoff-Isotopenaustauschreaktionen herangezogen.<sup>8-11</sup> Es erschien daher aussichtsreich, zu prüfen, ob das Problem der Reaktivität der Azulene durch die Untersuchung seiner H—D-Austauschreaktionen einer Lösung nähergebracht werden kann.

Über Wasserstoff-Isotopenaustauschreaktionen des Azulens wurde bereits mehrfach und unter verschiedenen Aspekten berichtet.<sup>12-18</sup> Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Arbeiten von Treibs und Schmidt<sup>10,11</sup> sowie von Bauder und Günthard<sup>12</sup> erfolgt im sauren Milieu der Austausch ausschliesslich in den negativierten Stellungen 1 und 3. Eine Deuterierung auch weiterer Positionen in I bis zur Austauschzahl  $n = 2.4$  Atome D/Mol beobachteten erstmalig Treibs und Mitarbeiter<sup>11</sup> nach längerem Erhitzen von Azulen-[1,3-D<sub>2</sub>] mit Piperidin-[D]. In einer Kurzmitteilung berichteten wir, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Verwendung des stärker basischen Pyrrolidin-[D] erheblich ansteigt und dass durch mehrfach wiederholte Austauschoperationen mindestens 5 Deuteriumatome in das Azulenmolekül eingeführt werden können, wobei die nichtäquivalenten Positionen offensichtlich verschieden schnell reagieren.<sup>19</sup> Inzwischen wurde von Van Tets und Günthard<sup>14</sup> durch Austausch mit D<sub>2</sub>O in Gegenwart von Ba(OD)<sub>2</sub> das vollständig deuterierte Azulen-[D]<sub>8</sub> und daraus durch Behandlung mit methanolischer Pikrinsäure das Azulen-[2,4,5,6,7,8-D<sub>6</sub>] erhalten. Über die Kinetik dieser Reaktion oder deren Mechanismus wurden jedoch keine Angaben gemacht.

In dieser Mitteilung soll über die Resultate unserer kinetischen Messungen der H—D-Austauschreaktion zwischen Azulen und Pyrrolidin-[D] berichtet werden.

## EXPERIMENTELLES

**Die Substanzen.** Die Azulene wurden nach den aus der Literatur bekannten Methoden dargestellt und zweimal an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, standardisiert nach Brockmann) chromatographiert. Azulen<sup>20</sup> und Azulen-[1,3-D<sub>2</sub>] (1.9 Atome D/Mol)<sup>11</sup> wurden anschliessend im Hochvakuum sublimiert, 2-Methylazulen<sup>21</sup> und 1,3-Dimethylazulen<sup>22</sup> zusätzlich über die Trinitrobenzolate sowie durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Alle Verbindungen waren schmelzpunktsrein (korrigiert). Pyrrolidin-[D] (0.95 Atome D/Mol) wurde durch dreimaligen Austausch von 100 g reinstem Pyrrolidin mit Portionen von 40 ml D<sub>2</sub>O erhalten. Das Wasser wurde jeweils durch Ausschütteln mit 15 g NaOD und wiederholte Destillation von BaO abgetrennt. Sp. 86–88°  $n_D^{20} = 1.4393$ .

<sup>8</sup> G. Dallinga, A. A. Verrijn Stuart, P. J. Smit und E. L. Mackor, *Z. Elektrochem.* **61**, 1019 (1957).

<sup>9</sup> C. Parkanyi und R. Zahradnik, *Tetrahedron Letters* No. 27, 1897 (1963).

<sup>10</sup> A. I. Schattenstein, *Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1963).

<sup>11</sup> A. Streitwieser, D. E. Van Sickle und W. C. Langworthy, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 244 (1962).

<sup>12</sup> H. R. Dällenbach, in Diss. K. Zimmermann, ETH Zürich (1953).

<sup>13</sup> E. Heilbronner, in Diss. K. G. Scheibli, ETH Zürich (1952).

<sup>14</sup> H. M. Frey, *J. Chem. Phys.* **25**, 600 (1956).

<sup>15</sup> A. Van Tets und Hs. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **44**, 692 (1961).

<sup>16</sup> J. Colapietro und F. A. Long, *Chem. & Ind.* 1056 (1960).

<sup>17</sup> F. A. Long und J. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3340 (1961).

<sup>18</sup> J. Schulze und F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 322, 327, 331 (1964).

<sup>19</sup> A. G. Anderson und W. F. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 708 (1964).

<sup>20</sup> W. Treibs und A. Schmidt, *Angew. Chem.* **70**, 107 (1958).

<sup>21</sup> W. Treibs, A. Schmidt, A. Rudolph und H.-J. Schneider, *Z. physik. Chem. Leipzig* **214**, 358 (1960).

<sup>22</sup> A. Bauder und Hs. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **41**, 889 (1958).

<sup>23</sup> W. Treibs und C. Weiss, *Naturwissenschaften* **48**, 551 (1961).

<sup>24</sup> A. Van Tets und Hs. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **45**, 457 (1962).

<sup>25</sup> K. Hafner, *Liebigs Ann.* **606**, 79 (1957).

<sup>26</sup> Pl. A. Plattner und J. Wyss, *Helv. Chim. Acta* **24**, 483 (1941).

<sup>27</sup> Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jiraseh, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1320 (1947).

*Die Austauschversuche.* Azulen (0.5 mMol) wurden mit 20 mMol Pyrrolidin-[D] in starkwandige Bombenrohre von 3.5 ml Inhalt eingeschmolzen und im Al-Block auf  $200 \pm 5^\circ$  erhitzt. Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wurde schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und der Rohrinhalt mit wenig reinstem Cyclohexan in ein Kölbchen gespült. Unter der IR-Lampe wurde im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingedampft, mit Cyclohexan aufgenommen und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert (durch Vorversuche war gesichert, dass sich der D-Gehalt der Azulenproben auch bei mehrmaliger Chromatographie nicht merklich ändert). Wenn sich nach längeren Reaktionszeiten das so regenerierte Azulen als noch nicht schmelzpunktrein erwies, wurde die Chromatographie wiederholt oder eine Vakuumsublimation angeschlossen. Die Ausbeuten an reinem deuterierten Produkt lagen je nach Reaktionsdauer zwischen 10 und 90%.

*Die Deuteriumanalyse.* Die deuterierten Substanzen (Einwaage 15–25 mg) wurden in einem Quarzrohr mit Preglerscher Oxydationsfüllung im Sauerstoffstrom verbrannt und der Deuteriumgehalt des Verbrennungswassers nach einer von Treibs und Schmidt<sup>22</sup> verbesserten Mikroschwimmermethode bestimmt.

### ERGEBNISSE

In Bild 1, Kurve a, ist der Deuteriumgehalt in I gegen die Umsetzungsdauer mit Pyrrolidin-[D] aufgetragen. Es ist sofort zu erkennen, dass die 8 Wasserstoffatome des unsubstituierten Azulens durchaus nicht gleichberechtigt an der Austauschreaktion

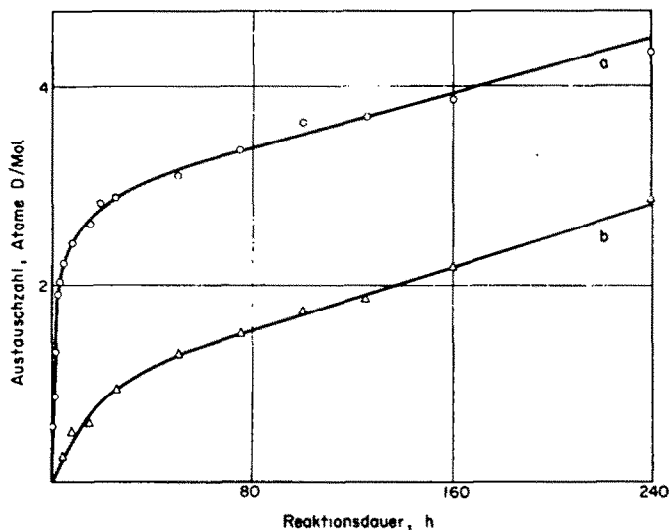


BILD 1. Der D-Gehalt im Grundazulen als Funktion der Umsetzungsdauer mit Pyrrolidin-[D] (○ ○ ○ = vor, △ △ △ = nach der Dedeutrierung der 1,3-Stellung).

teilnehmen. Vielmehr werden 2 H-Atome besonders schnell und ein weiteres mit mittlerer Geschwindigkeit substituiert, die Deuterierung der übrigen Positionen erfolgt dagegen offensichtlich sehr langsam. Die Umsetzung konnte nicht bis zum Gleichgewichtszustand verfolgt werden, da bei längeren Reaktionszeiten ein grosser Teil des eingesetzten Azulens durch unübersichtliche Nebenreaktionen zerstört wird. Die Zahl der insgesamt an der Austauschreaktion beteiligten H-Atome in I wurde daher nicht direkt bestimmt. Allerdings darf aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktion geschlossen werden, dass die nach 240 h gemessene Austauschzahl (4.3 Atome D/Mol) noch weit vom Gleichgewichtswert entfernt ist. Im IR-Spektrum eines durch zweimaligen jeweils 150 stündigen Austausch erhaltenen [D]-Azulens (4.9 Atome D/Mol)

<sup>22</sup> W. Treibs und A. Schmidt, bisher unveröffentlichte Arbeiten.

erwiesen sich alle C—H-Valenzbanden als deutlich geschwächt. \* Nach der Zuordnung von Van Tets und Günthard<sup>29</sup> deutet dies auf eine Beteiligung sämtlicher H-Atome hin.

Aus den Resultaten einiger Austauschversuche am 4,6,8-Trimethylazulen hatten wir zunächst geschlossen, dass die Positionen 2, 5 und 7 nicht deuteriert werden.<sup>29</sup> Eine eingehendere kinetische Untersuchung sowie die IR-Spektren zeigen indessen, dass auch hier bei längeren Reaktionszeiten alle H-Atome substituiert werden.<sup>30</sup>

### Die Reaktivität der Wasserstoffatome 1 und 3

Um den Anteil der 1,3-Stellung von I an den sich überlagernden verschieden schnellen Austauschvorgängen zu ermitteln, wurde das 1,3-Dimethylazulen II unter

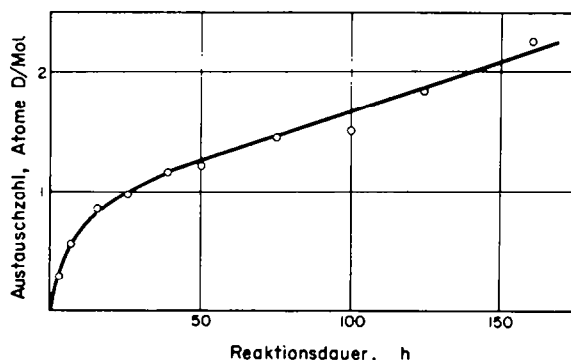


BILD 2. Der zeitliche Verlauf der H—D-Austauschreaktion im 1,3-Dimethylazulen.

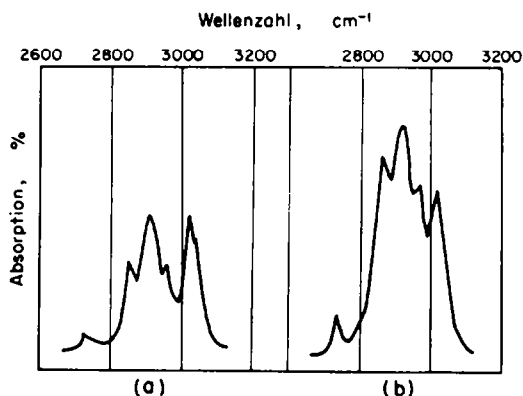


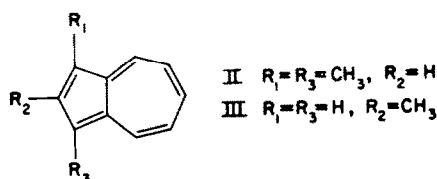
BILD 3. Die C—H-Valenzbanden des 1,3-Dimethylazulens vor (a) und nach (b) der Umsetzung mit Pyrrolidin-[D].

völlig gleichen Bedingungen der Deuterierung mit Pyrrolidin-[D] unterworfen (Bild 2). Ein hier eventuell zu erwartender zusätzlicher Austausch in den Methylgruppen konnte durch die Analyse der IR-Spektren ausgeschlossen werden (Bild 3). Wie ein Vergleich der kinetischen Kurven 1a und 2 zeigt, haben sich die beiden besonders reaktionsfähigen H-Atome des unsubstituierten Azulens in den bei II durch die Methylgruppen blockierten Positionen 1 und 3 befunden.

\* Die IR-Spektren wurden mit einem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

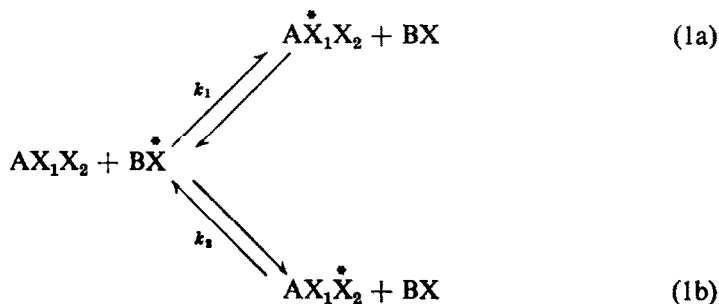
<sup>29</sup> A. Van Tets und Hs. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **46**, 429 (1963).

<sup>30</sup> C. Weiss und W. Engewald, in Vorbereitung.



In Übereinstimmung damit konnte durch wiederholtes Ausschütteln mit 70 % iger Phosphorsäure, die nach<sup>22</sup> ausschliesslich in 1,3-Stellung angreift, aus den nur kurze Zeit mit Pyrrolidin-[D] behandelten Grundazulenproben der grösste Teil des Deuteriums wieder entfernt werden (Bild 1, Kurve b). Die Differenz zwischen den vor und nach der partiellen Dedeuterierung gemessenen Austauschzahlen stellt den jeweiligen Deuteriumgehalt in den Positionen 1 und 3 von I dar ( $n_{1,3}$ ). Aus Tabelle 1 geht hervor, dass  $n_{1,3}$  nach 4 h ein Maximum erreicht, das innerhalb der Messgenauigkeit mit dem für 2 austauschbare H-Atome unter Vernachlässigung von Isotopieeffekten berechneten Gleichgewichtswert ( $n_\infty = 1.90$ ) zusammenfällt. Die danach folgende Abnahme von  $n_{1,3}$  ist durch die Umverteilung des Deuteriums bei zunehmender Substitution auch weiterer H-Atome des Azulenmoleküls zu erklären.

Beim gleichzeitigen Austausch nichtäquivalenter Atome verlaufen die Parallelreaktionen (1a) und (1b) nur dann praktisch unabhängig voneinander, wenn die Konzentration [BX] wesentlich grösser als  $[\text{AX}_1\text{X}_2]$  ist und wenn sich  $k_1$  genügend von  $k_2$  unterscheidet.<sup>31a</sup>



(1a) und (1b) folgen in diesem Falle wie alle einfachen homogenen Isotopenaustauschreaktionen unabhängig vom Mechanismus oder der wahren Reaktionsordnung einem Zeitgesetz erster Ordnung:<sup>31b</sup>

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \left( 1 - \frac{n - n_0}{n_\infty - n_0} \right) \quad (2)$$

Es bedeuten:  $k$  die spezifische (konzentrationsabhängige) Austauschkonstante,<sup>32</sup>

$t$  die Reaktionszeit,

$n_0$  die Austauschzahl vor der Umsetzung,

$n$  die Austauschzahl nach der Umsetzung und

$n_\infty$  die im Gleichgewicht zu erwartende Austauschzahl.

Beide Bedingungen treffen auch für unsere Austauschreaktion in I zu, daher kann aus den  $n_{1,3}$ -Werten mit  $n_0 = 0$  und  $n_\infty = 1.9$  nach Gleichung (2) die spezifische Austauschkonstante der 1,3-Stellung berechnet werden (Tabelle 1).

<sup>31</sup> S. S. Roginski, *Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1962). \* S. 430, \* S. 134.

<sup>32</sup> R. Otto in G. Hertz, *Lehrbuch der Kernphysik* Bd. 3; S. 215. B. G. Teubner, Leipzig (1962).

TABELLE 1. DIE SPEZIFISCHE AUSTAUSCHKONSTANTE DER H-ATOME 1 UND 3

Reaktions- zeit [h]	Deuteriumgehalt [Atome D/Mol]			$k \times 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]
	Gesamt	nach Behandlung mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	in 1,3- Stellung	
0.25	0.55	0.02*	0.53	3.7
0.5	0.87	0.04*	0.83	3.2
1	1.32	0.08*	1.24	3.0
2	1.91	0.15*	1.76	3.7
3	2.03	0.20*	1.83	3.1
4	2.18	0.28	1.90	—
8	2.41	0.56	1.85	—
50	3.05	1.29	1.74	—
160	3.85	2.21	1.64	—

$k = (3,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

\* Extrapoliert aus Kurve 1 b

*Die Reaktivität der übrigen Wasserstoffatome*

Die nach der Dedeuterierung der 1,3-Stellung gemessenen Austauschzahlen (Bild 1, Kurve b) bestätigen, dass von den übrigen H-Atomen des Azulens eines deutlich schneller substituiert wird als die anderen. Da die paarweise gleichberechtigten Positionen 4 und 8 bzw. 5 und 7 gleichschnell reagieren müssen, kann es sich

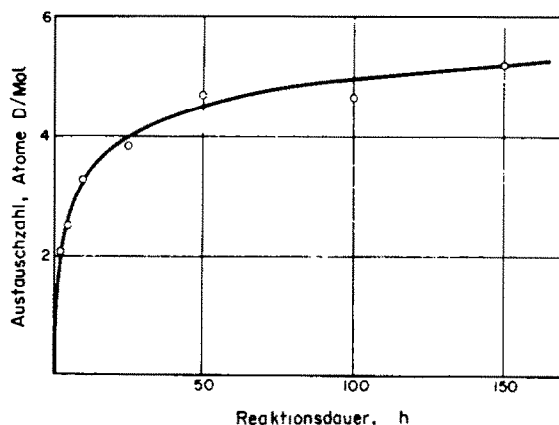


BILD 4. Der zeitliche Verlauf der H—D-Austauschreaktion im 2-Methylazulen.

hierbei nur um das H-Atom in 2- oder in 6-Stellung handeln. Eine Entscheidung gestatteten Austauschversuche am 2-Methylazulen III. Bild 4 zeigt, dass in diese Verbindung unter den üblichen Reaktionsbedingungen relativ schnell 5 Deuteriumatome eingeführt werden, während die Deuterierung der übrigen Positionen wieder sehr zögernd verläuft. Da nach einer Reaktionszeit von 150 h im IR-Spektrum des [D]-2-Methylazulens (5.2 Atome D/Mol) neben einer  $\nu(\text{CH})$ -Bande bei  $3070 \text{ cm}^{-1}$  auch die aliphatischen C—H-Valenzbanden zwischen  $2800$  und  $2980 \text{ cm}^{-1}$  <sup>23</sup> nahezu

\*\* Hs. H. Günthard und Pl. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* 32, 284 (1949).

vollständig verschwunden waren (Bild 5) und da andererseits aus der gleichen Azulenprobe durch Behandlung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 Deuteriumatome wieder entfernt werden konnten, müssen sich die 5 beweglichen Wasserstoffatome von III in der Methylgruppe und in 1,3-Stellung befunden haben. Die 6-Stellung gehört demnach zu den reaktions-trägen Positionen der Azulene,\* und als Substitutionsstelle des mittelschnellen Austausches in I verbleibt nur die in III blockierte 2-Stellung.

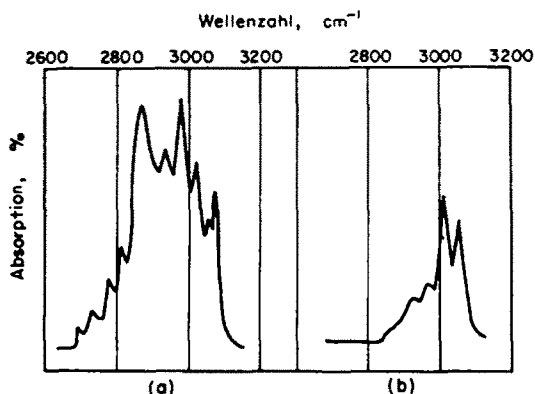


BILD 5. Die C—H-Valenzbanden des 2-Methylazulens vor (a) und nach (b) der Behandlung mit Pyrrolidin-[D].

Die Deuterierung dieser Position ist, wie aus Bild 1 (Kurve b) hervorgeht, nach etwa 50 h beendet. Durch Subtraktion der entsprechenden Gleichgewichtsaustauschzahl  $n_{\infty(8)} = 0.93^\dagger$  von den nach mehr als 50 h gemessenen Werten der Kurve 1b wurden die Anteile des Siebenringes am Gesamtdeuteriumgehalt von I erhalten und aus ihnen—da eine weitere Zerlegung der Gesamtkinetik wegen der erwähnten Nebenreaktionen nicht möglich war—nach Gl. (2) mit  $n_{\infty(4,5,6,7,8)} = 4.17^\dagger$  die *mittlere* spezifische Austauschkonstante *aller* Siebenringpositionen berechnet (Tabelle 2).

TABELLE 2. DIE MITTLERE SPEZIFISCHE AUSTAUSCHKONSTANTE DER H-ATOME DES SIEBENRINGES

Reaktionszeit [h]	Deuteriumgehalt [Atome D/Mol]		$k \times 10^7$ [sec <sup>-1</sup> ]
	nach der Behandlung mit $\text{H}_3\text{PO}_4$	in den Siebenringpositionen	
50	1.29	0.36	5.0
73	1.46	0.53	5.2
100	1.76	0.83	6.1
125	1.87	0.94	5.7
160	2.21	1.28	6.4
240	2.91	1.98	7.4
$k = (6.0 \pm 0.4) \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$			

\* Der Einfluss der Methylgruppe ist sehr gering<sup>30</sup> und kann vernachlässigt werden.

† Aus der Massenbilanz unter Berücksichtigung der Tatsache berechnet, dass sich die Austauschreaktion in den Positionen 1 und 3 bzw. 1, 2 und 3 ebenfalls bereits im Gleichgewicht befindet.

Mit Hilfe dieses Mittelwertes wurden die Anteile des Siebenringes am D-Gehalt von I für die Reaktionszeiten auch unterhalb 50 h berechnet und von den entsprechenden nach der Dedeuterierung der 1,3-Stellung gemessenen Austauschzahlen abgezogen. Die resultierenden Anteile der 2-Stellung sowie die aus ihnen nach Gleichung (2) erhaltenen  $k$ -Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 3. DIE SPEZIFISCHE AUSTAUSCHKONSTANTE DES H-ATOMS 2

Reaktionszeit [h]	Deuteriumgehalt [Atome D/Mol]			$k \times 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]
	nach der Behandlung mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	im Siebenring*	in 2-Stellung	
4	0.28	0.04	0.24	2.1
8	0.56	0.07	0.49	2.6
15	0.59	0.12	0.47	1.3
26	0.92	0.22	0.70	1.5
$k = (1.9 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$				

\* Berechnet mit dem  $k$ -Wert der Tabelle 2.

#### Die Reaktionsordnung

Die aus dem Exponentialgesetz (2) hervorgehende konzentrationsabhängige Austauschkonstante  $k$  ist nach Harris<sup>34</sup> mit der Bruttogeschwindigkeit  $R$  der zum Isotopenaustausch führenden chemischen Reaktion durch die Beziehung (3) verknüpft:

$$R = \frac{xa \cdot yb}{xa + yb} k \quad (3)$$

Darin bedeuten:  $a$  und  $b$  die Konzentration der Reaktionspartner (in Mol/l) und  $x$  und  $y$  die Zahlen der an der Austauschreaktion beteiligten Atome in den Reaktionspartnern (in gAtom/Mol).

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit andererseits durch

$$R = k' a^\alpha b^\beta \quad (4)$$

gegeben ist, wobei  $k'$  die wahre (konzentrationsunabhängige) Geschwindigkeitskonstante und  $\alpha$  und  $\beta$  die Ordnungszahlen bezüglich der Reaktionspartner darstellen, so kann nach den Gleichungen (5) und (6) durch unabhängige Variation der Konzentration  $a$  und  $b$  bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Ordnung der Austauschreaktion bestimmt werden.<sup>35</sup>

$$\alpha = \left( \frac{\Delta \lg R}{\Delta \lg a} \right)_b \quad (5)$$

$$\beta = \left( \frac{\Delta \lg R}{\Delta \lg b} \right)_a \quad (6)$$

Um Komplikationen durch die Überlagerung der Austauschreaktionen in den nichtäquivalenten Positionen von I zu vermeiden, wurde zur Bestimmung der Reaktionsordnung die Dedeuterierungsgeschwindigkeit von Azulen-[1,3-D<sub>2</sub>] mit normalem Pyrrolidin bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Variation der Azulenkonzentration  $a$  erfolgte durch Veränderung der Einwaagen, die der Basenkonzentration  $b$  durch Verdünnen des Pyrrolidins mit reinstem Cyclohexan<sup>35</sup> (Dieses

<sup>34</sup> G. M. Harris, *Trans Farad. Soc.* **47**, 716 (1951).

<sup>35</sup> Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* Bd. I/2; S. 776. G. Thieme, Stuttgart (1959).



Lösungsmittel wurde gewählt, weil ein Isotopenaustausch zwischen ihm und dem Azulen oder dem Pyrrolidin unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen ist und weil es eine dem Pyrrolidin vergleichbare DK besitzt). Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Aus der Neigung der Geraden im  $\lg R - \lg a$  — bzw.  $\lg R - \lg b$ -Diagramm (Bild 6) kann ohne weiteres abgelesen

TABELLE 4. DIE AUSTAUSCHGESCHWINDIGKEIT DER H-ATOME 1 UND 3 BEI VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONSVERHÄLTNISSEN

$a$ [Mol/l]	$b$ [Mol/l]	$k \times 10^5$ [sec <sup>-1</sup> ]	$r \times 10^5$ [g Atom l <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]
0.3	2.0	1.0	0.5
0.3	3.0	2.4	1.2
0.3	4.0	3.2	1.6
0.3	6.0	8.5	4.6
0.3	12.0	43	25
0.15	12.0	46	14
0.6	12.0	51	57
0.9	12.0	40	63

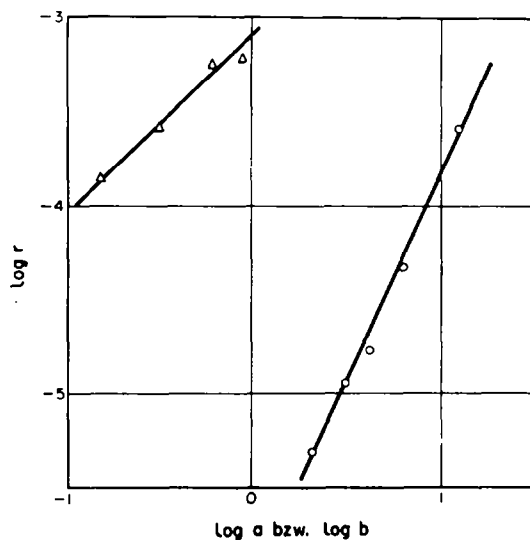


BILD 6. Die Abhängigkeit der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit von der Azulen- (Δ Δ Δ) und Basenkonzentration (○ ○ ○).

werden, dass die Austauschreaktion zumindest in 1,3-Stellung erster Ordnung bezüglich des Kohlenwasserstoffs und zweiter bezüglich der Base verläuft.

Es kann nun geprüft werden, inwieweit die durch die irreversiblen Nebenreaktionen hervorgerufenen Konzentrationsänderungen während der Umsetzung die spezifischen Austauschkonstanten der Tabellen 1 bis 3 verfälschen. Für  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 2$  und  $\gamma = 1$  ergibt die Vereinigung von (3) und (4)

$$k = k' \frac{b(xa + b)}{x} \quad (7)$$

Diese Beziehung vereinfacht sich bei  $b \gg xa$  zu

$$k = k' \frac{b^2}{x}. \quad (8)$$

$k'$  ist definitionsgemäss konzentrationsunabhängig, die Basenkonzentration  $b$  andererseits bleibt auch bei längeren Reaktionszeiten wegen  $b \gg a$  praktisch unverändert. Die  $k$ -Werte der nichtäquivalenten Positionen werden also durch die Nebenreaktionen nicht merklich beeinflusst und können ohne grossen Fehler direkt miteinander verglichen werden.

#### DISKUSSION

Während der säurekatalysierte Wasserstoff-Isotopenaustausch in aromatischen Verbindungen als einfachste elektrophile Substitutionsreaktion bevorzugt an Stellen hoher  $\pi$ -Elektronendichte bzw. niedriger Atomlokalisierungsenergie angreift, erfolgt in basischen Medien der Austausch gewöhnlich nach einem "protophilen" oder Carbanion-Mechanismus.<sup>10,11</sup> Die relativen Energien der durch Protonenabspaltung aus benzoiden Aromaten gebildeten Carbanionen (z. B. IV) werden nach Streitwieser und Lawler<sup>36</sup> hauptsächlich durch den Feldeffekt der aromatischen Kohlenstoffatome auf die nicht oder nur wenig delokalisierte negative Ladung bestimmt. In der Reihe der benzoiden Aromaten folgt daher die Geschwindigkeit des basenkatalysierten Wasserstoffaustausches recht genau der Summe der reziproken Entfernungen  $\Sigma 1/l_r$  zwischen der betroffenen Position  $r$  und allen übrigen C-Atomen.



Nach diesem elektrostatischen Modell sollte der protophile H—D-Austausch im Azulen ( $\Sigma 1/l_r = 5.436$  (C-4), 5.166 (C-1), 4.991 (C-5), 4.915 (C-2) und 4.901 (C-6)) mit etwa der gleichen Geschwindigkeit erfolgen wie im Naphthalin ( $\Sigma 1/l_r = 5.321$  (C-1) und 4.932 (C-1)<sup>36</sup>). Tatsächlich wird aber Naphthalin mit Pyrrolidin-[D] um mehrere Zehnerpotenzen langsamer deuteriert als I.<sup>37</sup> Ebenso steht die Reihenfolge der Austauschgeschwindigkeiten der nichtäquivalenten H-Atome in I ( $1 > 2 > 4, 5, 6$ ) im Widerspruch zu den entsprechenden Werten von  $\Sigma 1/l_r$ . Es wäre allerdings denkbar, dass für die relativen Stabilitäten der isomeren Carbanionen des Azulens die Störung des  $\pi$ -Elektronensystems, die nach der Gleichung

$$\partial E = q_r \partial \alpha_r + \pi_{r,r} (\partial \alpha_r)^2 \quad (9)$$

aus der Änderung  $\partial \alpha_r$  des Coulombintegrals resultiert,<sup>38a</sup> wegen der hier sehr unterschiedlichen  $\pi$ -Elektronendichten  $q_r$  grössere Bedeutung besitzt. Die nach Gleichung (9) zu erwartende Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeiten von den  $\pi$ -Elektronendichten<sup>1</sup> ( $1 < 2, 5 < 4, 6$ ) ist jedoch nicht zu erkennen.\* Ebenso kann die gefundene Reaktionsordnung nur schlecht durch einen Carbanion-Mechanismus erklärt werden.

\* Die Atompolarisierbarkeiten  $\pi_{r,r}$  des Azulens unterscheiden sich nur wenig voneinander<sup>37a</sup> und können deshalb in erster Näherung vernachlässigt werden.

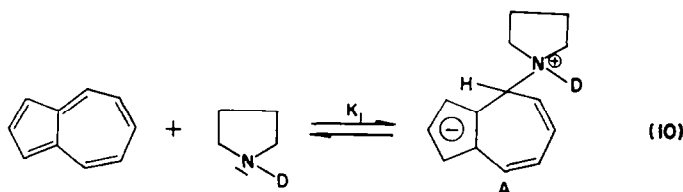
<sup>36</sup> A. Streitwieser und R. G. Lawler, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2854 (1963).

<sup>37</sup> C. Weiss, unveröffentlichte Resultate.

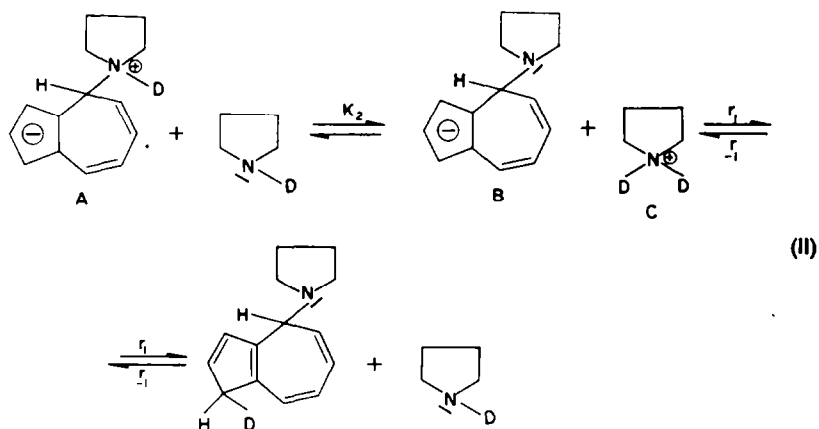
<sup>38</sup> A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theorie für Organische Chemiker*, J. Wiley, New York (1961);  
<sup>a</sup> S. 112; <sup>b</sup> S. 347; <sup>c</sup> S. 33.

Tatsächlich ist die Bildung von Carbanionen durch Protonenabspaltung für das unsubstituierte Azulene nicht typisch. Während z. B. in 4- oder 6-Stellung methylierte Azulene mit Alkalimetallamiden oder -alkylen unter Metall-Wasserstoff-Austausch zu 4- bzw. 6-Alkylidenazuleniatsalzen reagieren,<sup>39</sup> werden im Grundkörper metallorganische Verbindungen unter Bildung substituierter Azuleniatsalze nukleophil in 4-Stellung addiert.<sup>4,5,40</sup>

Es ist daher durchaus plausibel, dass auch unsere H—D-Austauschreaktion in I mit dem nukleophilen Angriff des Pyrrolidins an einem der positivierten C-Atome des Siebenringes beginnt:



Ein ähnlicher erster Schritt wird von Tupyzin und Semenowa<sup>41</sup> für den Wasserstoffaustausch des Pyridins im System  $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$  sowie von Anderson und Harrison<sup>19</sup> für die alkoholatkatalysierte Deuterierung des Azulens mit t-Butanol-[D] diskutiert. Wir nehmen an, dass in Analogie zu den von Briegleb und Mitarbeitern<sup>42</sup> in Lösungen von 1,3,5-Trinitrobenzol in Piperidin beobachteten gekoppelten Gleichgewichten das Zwischenprodukt A ein Deuteron an ein weiteres Basenmolekül abgeben kann und dass der eigentliche Deuteriumaustausch zwischen dem schwach sauren Pyrrolidiniumkation C und dem substituierten Azuleniatsanion B stattfindet:\*



\* Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus gilt selbstverständlich nur für den Austausch aromatisch gebundener H-Atome. In den methylierten Azulenen kann parallel dazu nach einem Carbanion-Mechanismus der aliphatisch gebundene Wasserstoff ausgetauscht werden.

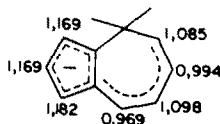
<sup>39</sup> K. Hafner, H. Pelster und H. Patzelt, *Liebigs Ann.* **650**, 80 (1961).

<sup>40</sup> D. H. Reid, W. H. Stafford und J. P. Ward, *J. Chem. Soc.* 1100 (1958).

<sup>41</sup> I. F. Tupyzin und N. K. Semenowa, *Tr. Gos. Inst. Prikl. Khim.* **49**, 120 (1962); *Chem. Abstr.* **60**, 6721 c (1964).

<sup>42</sup> G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner, *Z. physik. Chem., Frankfurt/Main* **26**, 55 (1960).

Ein derartiger Mehrstufenprozess kann nach dem Stationaritätsprinzip<sup>43</sup> in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erster Ordnung bezüglich des Azulens und zweiter bzüglich der Base verlaufen. Er gestattet darüber hinaus eine zwanglose Deutung der gemessenen Austauschgeschwindigkeitskonstanten. Nach (11) sollte nämlich eine umso höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten sein, je höher die  $\pi$ -Elektronendichte der entsprechenden Position im Azuleniatanion B ist. Eine einfache LCAO-MO-Berechnung in HÜCKELscher Näherung<sup>38c</sup> ergab folgende  $\pi$ -Elektronenverteilung in B:



Wenn man berücksichtigt, dass der Angriff der Base mit gleicher Wahrscheinlichkeit in 4- oder 8-Stellung erfolgen kann und dass für die Austauschgeschwindigkeit der Siebenringpositionen lediglich ein Mittelwert gemessen wurde, so zeigt sich eine befriedigende qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Reaktivitäten. Die unterschiedliche Austauschgeschwindigkeit mit verschiedenen Aminen<sup>28</sup> ist nach (10) und (11) auf deren unterschiedliche nukleophile Kraft und Basizität zurückzuführen. Abschliessend sei erwähnt, dass der diskutierte Reaktionsweg eine qualitative Deutung der H—D-Austauschgeschwindigkeiten auch in substituierten Azulenen zulässt.<sup>30</sup>

Dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der K M U Leipzig, Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt, danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse und für zahlreiche Anregungen. Den Herren Dr. R. Borsdorf und Dr. M. Scholz bin ich für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren, Frau R. Jäger für sorgfältige experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

<sup>43</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen* Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964).