

WASSERSTOFF-ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN NICHTBENZOIDER AROMATEN—II

DIE REAKTIVITÄT SUBSTITUIERTER AZULENE BEIM ELEKTRO- PHILEN H-D-AUSTAUSCH¹

C. WEISS, W. ENGEWALD und H. MÜLLER

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received 8 October 1965)

Zusammenfassung—Es wurden die H-D-Austauschgeschwindigkeiten in 3-Stellung von 22 substituierten Azulenen in einer 0.1N Lösung von CH_3COOD in CH_3OD bei 100° gemessen. Die relativen Reaktivitäten der 1-substituierten Azulene folgen streng der Hammettschen ρ - σ -Beziehung, wenn angenommen wird, dass die Substituenten die gleichen σ -Werte besitzen, wie in der m -Stellung des Benzols. Die Reaktionskonstante beträgt $\rho = -4.35$. Aus der Regressionsgeraden wurden die bisher nicht bekannten m -Substituentenkonstanten der Thiocyano- und der Phenylazomethingruppe bestimmt: $\sigma_m(\text{SCN}) = 0.53 \pm 0.07$, $\sigma_m(\text{CHNC}_6\text{H}_5) = 0.35 \pm 0.03$. Die Reaktivität der Azulene ist nicht nur von der Art, sondern auch von der Lage des Substituenten im Ringsystem abhängig. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Austauschgeschwindigkeit und den relativen Basizitäten der isomeren Methylazulene und derjenigen 1-substituierten Azulene, die durch Säuren in 3-Stellung protoniert werden, gefunden.

Abstract—The deuterium exchange rates were measured for position 3 of 22 substituted azulenes in a 0.1N solution of CH_3COOD in CH_3OD at 100°. The relative reactivity of the 1-substituted azulenes follow strictly the Hammett equation, it is assumed that the σ -values for 1-substituents are the same as in the m -position of benzene. From the $\lg k/k_0$ - σ -plot ($\rho = -4.35$) the unknown σ_m -values for the thiocyano and the phenylazomethine groups are 0.53 ± 0.07 and 0.35 ± 0.03 , respectively. The reactivity of azulenes depends not only on the substituent but also on its position in the azulene system. A linear correlation was found between the logarithm of the relative rates and the basicity for the various methylazulenes and for the 1-substituted azulenes protonated on position 3 by acids.

EINLEITUNG

WÄHREND der Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität benzoider Aromaten in einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten sehr eingehend untersucht wurde,²⁻⁴ liegen bisher nur wenig Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit substituierter Azulene vor. Aus den Untersuchungen insbesondere von Anderson, Treibs und

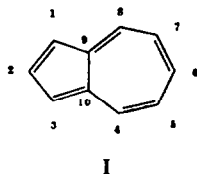
¹ I. Mitteilung: C. Weiss, *Tetrahedron* **22**, 145 (1966).

² H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).

³ W. A. Palm, *Uspekhi Khim.* (Fortschr. Chem.) **30**, 1069 (1961).

⁴ C. D. Ritchie und W. F. Sager, *Progress in Physical Organic Chemistry* Vol. 2; S. 323. Interscience, New York (1964).

Hafner (referiert in den Zusammenfassungen^{5a-d}) geht hervor, dass die elektrophile Zweitsubstitution substituierter Azulene ebenso wie die des Grundkörpers I stets in 1- oder 3-Stellung erfolgt; erst wenn diese Positionen blockiert sind (z.B. durch Halogene oder Alkylgruppen), können unter härteren Bedingungen elektrophile Substitutionen auch in 2-, 5- oder 7-Stellung eintreten.^{6,7} Die aus der Reihe der benzoiden



Aromaten bekannte dirigierende Wirkung der Substituenten ist demnach im Azulen-system in Übereinstimmung mit den Resultaten einer Störungsrechnung von Peters⁸ aufgehoben. Basizitätsmessungen von Plattner *et al.*⁹⁻¹¹ sowie besonders von Long und Schulze¹² zeigen jedoch, daß Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit auch des Azulens einen ausgeprägten aktivierenden oder deaktivierenden Einfluss auszuüben vermögen. Als quantitatives Mass für die Reaktivität der substituierten Azulene sind indessen deren Basizitäten nicht geeignet, da die Protonierung z.T. bevorzugt am Substituenten erfolgt.¹³

Zur Messung der relativen Reaktivitäten aromatischer Verbindungen gegenüber elektrophilen Angriffen kann der säurekatalysierte Wasserstoff-Isotopenaustausch herangezogen werden.¹⁴⁻¹⁶ Nachdem wir bereits kurz berichtet hatten, dass die H-D-Austauschgeschwindigkeiten einiger 1-substituierter Azulene mit schwach essigsauerm Methanol recht genau der Hammett-Gleichung folgen,¹⁷ wurde von Long und Schulze der Einfluss der Nitro-, Formyl- und Cyanogruppe auf die Detritiierungsgeschwindigkeit des Azulens in wässriger Perchlorsäure untersucht.¹⁸ In der vorliegenden Mitteilung sollen nunmehr die Ergebnisse unserer Untersuchungen über den säurekatalysierten H-D-Austausch einer größeren Auswahl substituierter Azulene diskutiert werden.

^{5a} W. Treibs, W. Kirchhoff und W. Ziegenbein, *Fortschr. Chem. Forschung* **3**, 334 (1955); ^b K. Hafner, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958); ^c W. Keller-Schierlein und E. Heilbronner in D. Ginsburg, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds* S. 277. Interscience, New York (1959); ^d T. Nozoe und S. Ito, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* **19**, 32 (1961).

⁶ A. G. Anderson Jr. und L. L. Replogle, *J. Org. Chem.* **25**, 1275 (1960).

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

⁸ D. Peters, *J. Chem. Soc.* 3771 (1958).

⁹ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber, *Helv. Chim. Acta* **32**, 574 (1949).

¹⁰ Pl. A. Plattner, A. Fürst, M. Gordon und K. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* **33**, 1910 (1950).

¹¹ E. Heilbronner in D. Ginsburg, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds* S. 261. Interscience, New York (1959).

¹² F. A. Long und J. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 327 (1964).

¹³ J. Schulze und F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 322 (1964).

¹⁴ G. Dallinga, A. A. Verrijn Stuart, P. J. Smit und E. L. Mackor, *Z. Elektrochem.* **61**, 1019 (1957).

¹⁵ C. Párkányi und R. Zahradnik, *Tetrahedron Letters* No **27**, 1897 (1963).

¹⁶ A. I. Schatenstein, *Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1963).

¹⁷ C. Weiss, W. Engewald und H. Müller, *Z. Chem.* **3**, 307 (1963).

¹⁸ J. Schulze und F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 331 (1964).

EXPERIMENTELLES

Die *Azulene* wurden nach den aus der Literatur bekannten Verfahren^{19–21} dargestellt und durch Chromatographie an Al_2O_3 , Umkristallisation aus Äthanol und Hochvakuumsublimation gereinigt. Zur Bestimmung der H-D-Austauschgeschwindigkeiten wurden 0.5 mMol Azulen mit 1.25 ml einer etwa 0.1N Lösung von $\text{CH}_3\text{COOD}^{22}$ in $\text{CH}_3\text{OD}^{23}$ (das entspricht 30 mMol MeOD) in Bombenrohren auf $100 \pm 2^\circ$ erhitzt. Hierbei entstanden meist klare Lösungen, lediglich im Falle des 1-Phenylazo- und des 1-Phenylazomethinazolens (XVI und XVII) musste dem Reaktionsgemisch zur Homogenisierung das gleiche Volumen reinsten Benzols zugegeben werden (Austauschreagenz C). Nach der Umsetzung wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Azulencarbonsäuren XIII, XIIX und XX über die Na-salze, die übrigen Azulene durch Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, standardisiert nach Brockmann) zur D-Analyse¹ gereinigt. Die Ausbeute an schmelzpunktreinem deuteriertem Azulen betrug immer über 80%.

Die spezifischen Austauschkonstanten k^{24} wurden nach der Gleichung

$$kt = -2,3 \lg (1 - C/C_\infty) \quad (1)$$

berechnet. C ist hier die nach einer Reaktionszeit t gemessene Deuteriumkonzentration in der 3-Stellung des Azulens, C_∞ der entsprechende Gleichgewichtswert. C_∞ wurde für das Grundazulen mit den Austauschreagenzien A, B und C aus jeweils 10 Messungen gemittelt und für die übrigen Verbindungen aus der Massenbilanz ohne Berücksichtigung eventueller Isotopieeffekte umgerechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Vorversuche ergaben, daß bei 100° in den 1-substituierten Azulenen auch bei sehr langen Reaktionszeiten nur ein einziges und in Azulenen mit freier 1,3-Stellung nur zwei Wasserstoffatome ausgetauscht werden. Nach den NMR-Untersuchungen von Meuche und Heilbronner^{38a–c} sowie von Long und Schulze¹³ kann es sich hierbei nur um die H-Atome in den Positionen 1 und 3 handeln. Lediglich im 1-Acetylazulen XI beobachteten wir einen Austausch von 3 weiteren H-Atomen und konnten durch Vergleich der IR-Spektren des deuterierten und des undeuterierten

¹⁹ K. Hafner, *Liebigs Ann.* **606**, 79 (1957).

²⁰ Pl. A. Plattner und J. Wyss, *Helv. Chim. Acta* **24**, 483 (1941).

²¹ K. Hafner und H. Kaiser, *Liebigs Ann.* **618**, 140 (1958).

²² H. Franke, Dissertation KMU Leipzig (1962).

²³ K. G. Scheibli, Dissertation ETH Zürich (1952).

²⁴ W. Treibs, *Chem. Ber.* **92**, 2152 (1959).

²⁵ W. Treibs, J. Hiebsch und H. -J. Neupert, *Chem. Ber.* **92**, 606 (1959).

²⁶ K. Hafner und C. Bernhard, *Liebigs Ann.* **625**, 108 (1959).

²⁷ A. G. Anderson Jr., J. A. Nelson und J. I. Tazuma, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4980 (1953).

²⁸ Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1324 (1947).

²⁹ F. Gerson und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1444 (1958).

³⁰ M. Scholz, A. Zschunke und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **2**, 309 (1962).

³¹ A. G. Anderson Jr. und R. N. McDonald, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5669 (1959).

³² W. M. Lauer und C. B. Koons, *J. Org. Chem.* **24**, 1169 (1959).

³³ Es wurden 2 Ansätze dieser Lösung (Austauschreagenzien A und B) mit CH_3OD -Portionen verschiedener Herkunft^{24a, b} verwendet, mit denen, vermutlich wegen Schwankungen in der Säurekonzentration, etwas verschiedene H-D-Austauschgeschwindigkeiten im Grundazulen gemessen wurden (Tabelle 1).

^{34a} O. Redlich und F. Pordes, *Mh. Chem.* **67**, 203 (1936); ^b D. G. Hill, B. Stewart, S. W. Kantor, W. A. Judge und C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5129 (1954).

³⁵ S. S. Roginski, *Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie* S. 132. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1962).

^{36a} D. Meuche und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1965 (1962); ^b W. Meier, D. Meuche und E. Heilbronner, *Ibid.* **46**, 1929 (1963); ^c D. Meuche, B. B. Molloy, D. H. Reid und E. Heilbronner, *Ibid.* **46**, 2483 (1963).

Produktes als Substitutionsstelle die CH_3 -Protonen der Acetylgruppe nachweisen. Da diese—wahrscheinlich über eine Keto-Enol-Tautomerie verlaufende—Nebenreaktion sehr schnell ihr Gleichgewicht erreichte, wurde zur Berechnung der Austauschkonstante der 3-Stellung in XI von den gemessenen Gesamt-D-Konzentrationen der Gleichgewichtswert für 3 austauschbare H-Atome abgezogen und die Differenzen als Anteile der 3-Stellung in Gleichung (1) eingesetzt.

Auch in den Carbonsäuren XIII, XIIX und XX sowie im Acetylaminoazulen XII war nach Brodski³⁷ ein schneller Austausch an den O-H-bzw. N-H-Bindungen der Substituenten zu erwarten. Das Carboxyl-D aus XIII, XIIX und XX wurde jedoch durch die Überführung in die Na-salze wieder entfernt, und auch XII enthielt nach der Aufarbeitung kein Deuterium im Substituenten. Nach unseren Erfahrungen bei anderen sehr reaktionsfähigen Verbindungen z.B. in der Reihe der heterocyclischen Analoga des Azulens³⁸ nehmen wir an, dass die Acetylaminogruppe in XII während der Chromatographie an Al_2O_3 wieder dedeuteriert wurde.³⁹ Bei der Berechnung der Gleichgewichts-D-Konzentrationen der 3- bzw. 1,3-Stellung der Verbindungen XIII, XII, XIIX und XX wurde jedoch berücksichtigt, dass auch die Substituenten ursprünglich deuteriert wurden.

Die Resultate der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Da bei gleichbleibenden Konzentrationsverhältnissen gearbeitet wurde, können die spezifischen Austauschkonstanten direkt als Maß für die Reaktivität der 3-Stellung verwendet werden. Erwartungsgemäss wird der (elektrophile) H-D-Austausch durch Methylgruppen beschleunigt und durch elektronenanziehende Substituenten verzögert. Dabei geht aus den Messergebnissen beim 1-Methyl-, 2-Methyl- und 1,2-Dimethylazulen hervor, daß sich die aktivierende Wirkung mehrerer Alkylgruppen ebenso wie in der Reihe der benzoiden Aromaten⁴⁰ addiert. Unter der Voraussetzung, dass das Additivitätsprinzip auch für Substituenten im Siebenring des Azulens gilt, wurde aus den Austauschgeschwindigkeiten im 4,6,8-Trimethylazulen VI und im 4,8-Dimethylazulen V die Reaktivität des schwer zugänglichen 6-Methylazulens XXII berechnet:

$$\begin{aligned}\lg k/k_0 (\text{XXII}) &= \lg k/k_0 (\text{VI}) - \lg k/k_0 (\text{V}) \\ &= 0.47 \pm 0.11.\end{aligned}\quad (1)$$

Korrelation mit den Hammettkonstanten

Bemerkenswerterweise besteht zwischen der Substituentenwirkung im Azulen und der im Benzol ein quantitativer Zusammenhang. So folgen die Austauschgeschwindigkeiten der 1-substituierten Azulene streng der Hammett-Gleichung

$$\lg k/k_0 = \rho\sigma \quad (2)$$

wenn den Substituenten die gleichen σ -Konstanten zugeordnet werden, wie in der *m*-Stellung von Benzolderivaten.⁴¹ Bild 1 illustriert die durch den Korrelationskoeffizienten $r = -0.99$ angezeigte nahezu vollkommene Kontravarianz der Grössen

³⁷ A. E. Brodski, *Isotopenchemie* S. 335. Akademie-Verlag, Berlin (1961).

³⁸ D. Schönfeld, Diplomarbeit Karl-Marx-Universität, Leipzig (1964).

³⁹ Das aromatisch gebundene D in XII und den anderen Azulenen wird dagegen, wie Kontrollversuche ergaben, auch bei mehrmaliger Chromatographie nicht merklich angegriffen.

⁴⁰ L. M. Stock und H. C. Brown in V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry* Vol. 2, S. 135. Academic Press, London (1965).

⁴¹ R. W. Taft, N. C. Deno und P. S. Skell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 9, 287 (1958). Die hier nicht angegebenen σ -Werte der Rhodan-, Aldehyd- und Phenylazogruppe wurden den Arbeiten^{31,42a,b} entnommen.

TABELLE 1. DIE H-D-AUSTAUSCHGESCHWINDIGKEITEN DER SUBSTITUIERTEN AZULENE

Azulen	Substituent	Austausch- reagenz	C_{∞} [Atome D/Mol]	k [sec ⁻¹]	k/k_0	$\lg k/k_0^*$
I	—	A	1.33	$(8.5 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	1.00	0.00
II	1-CH ₃	A	0.68	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	1.77	0.25
III	2-CH ₃	A	1.33	$(3.6 \pm 1.2) \times 10^{-4}$	4.23	0.63
IV	1,2-Dimethyl	A	0.68	$(6.9 \pm 1.6) \times 10^{-4}$	8.13	0.91
V	4,8-Dimethyl	A	1.33	$(8.4 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	9.90	1.00
VI	4,6,8-Trimethyl	A	1.33	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	29.50	1.47
VII	1-C(CH ₃) ₃	A	0.68	$(4.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	4.82	0.68
VIII	1-COOR	A	0.68	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	1.88×10^{-3}	-1.73
IX	1-CN	A	0.68	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	2.00×10^{-3}	-2.70
X	1-NO ₂	A	0.68	$(9.2 \pm 2.1) \times 10^{-8}$	1.08×10^{-3}	-2.97
I	—	B	1.60	$(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	1.00	0.00
XI	1-COCH ₃	B	0.78	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	2.39×10^{-3}	-1.62
XII	1-NHCOCH ₃	B	0.80	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	1.02×10^{-1}	-0.99
XIII	1-COOH	B	0.80	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	4.13×10^{-3}	-1.38
XIV	1-C ₂ H ₅	B	0.81	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	3.47×10^{-1}	-0.46
XV	1-CHO	B	0.81	$(5.1 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	1.10×10^{-3}	-1.96
I	—	C	1.47	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	1.00	0.00
XVI	1-NNC ₂ H ₅	C	0.74	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	7.50×10^{-3}	-1.13
XVII	1-CHNC ₂ H ₅	C	0.74	$(5.8 \pm 1.6) \times 10^{-7}$	2.90×10^{-3}	-1.54
XIX	2-COOH	B	1.57	$(6.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	1.46×10^{-1}	-0.83
XIX	2-COOR	B	1.60	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	8.26×10^{-3}	-1.08
XX	6-COOH	B	1.57	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	2.61×10^{-3}	-1.57
XXI	1-SCN	B	0.81	$(2.2 \pm 1.4) \times 10^{-7}$	4.80×10^{-3}	-2.32

* k_0 ist hier die mit dem gleichen Austauschreagenz gemessene spezifische Austauschkonstante des unsubstituierten Azulens.

$\lg k/k_0$ und σ_m ; die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Reaktionskonstante $\rho = -4.35$ liegt in der Nähe des beim säurekatalysierten H-D-Austausch in substituierten N-Dialkylanilinen gefundenen Wertes ($\rho = -4.53^{49}$). Dagegen ist Bild 2 zu entnehmen, daß sich grössere Abweichungen von der Linearität ergeben, wenn statt der

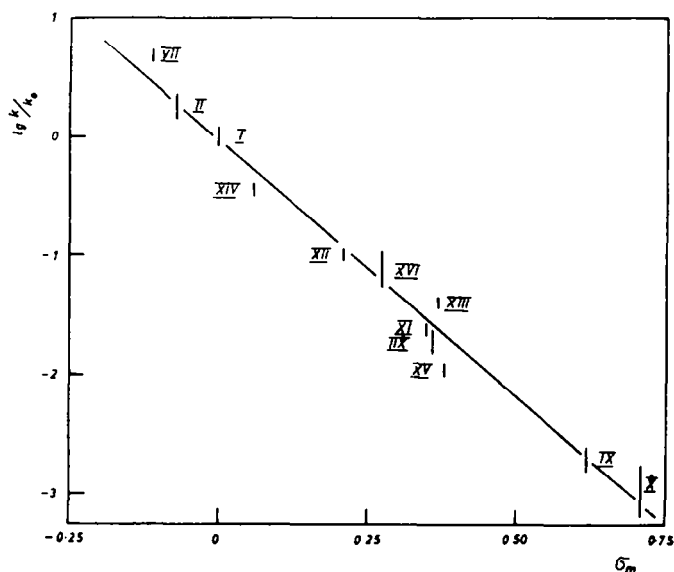


BILD 1. Die Gültigkeit der Hammett-Gleichung für den H-D-Austausch 1-substituierter Azulene.

m -Substituentenkonstanten die entsprechenden σ_p -Werte⁴¹ verwendet werden. Das gilt besonders für solche Substituenten, deren σ_p - und σ_m -Werte sich stark

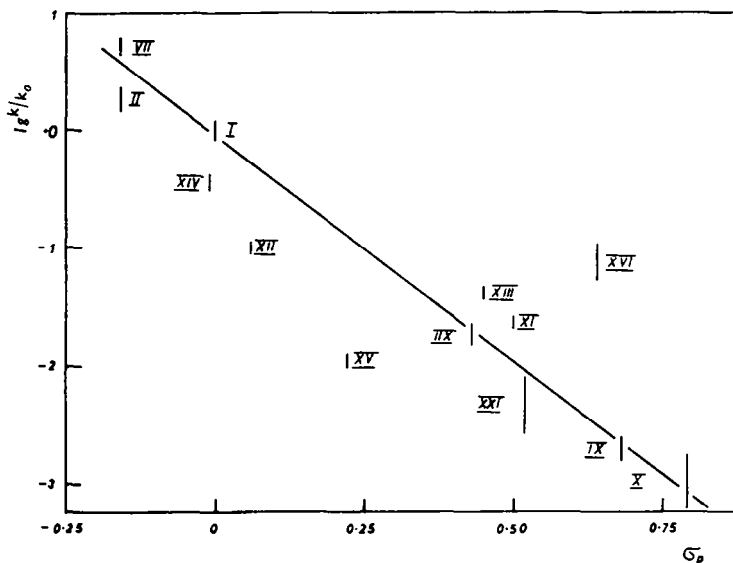


BILD 2. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den σ_p -Werten.

voneinander unterscheiden, d.h. die einen erheblichen konjugativen Einfluss ausüben. In Übereinstimmung damit beträgt der Korrelationskoeffizient hier nur noch $r = -0.86$. Da auch mit den Taftschen induktiven Parametern σ_I^{41} die Proportionalität schlechter wird als mit σ_m ($r = -0.96$), nehmen wir an, dass die Reaktivität der 3-Stellung des Azulens ebenso wie die des Benzols hauptsächlich aber nicht ausschliesslich durch den induktiven Effekt eines 1-ständigen Substituenten bestimmt wird.

Mit Hilfe der Regressionsgeraden in Bild 1 haben wir aus den H-D-Austauschgeschwindigkeiten der entsprechend substituierten Azulene XXI und XVII die bisher nicht bekannten m -Substituentenkonstanten der Phenylazomethin- und der Thio-cyanogruppe abgeschätzt:

$$\sigma_m(\text{CHNC}_6\text{H}_5) = 0.35 \pm 0.03$$

$$\sigma_m(\text{SCN}) = 0.53 \pm 0.07$$

Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass sich die Reaktivitäten der isomeren Methylazulene sowie der Azulencarbonsäuren bzw. -ester erheblich voneinander unterscheiden. Die Richtung der Substituenteneffekte ist zwar aus allen untersuchten Positionen gleich, ihre Grösse hängt jedoch deutlich von der Lage des Substituenten im Ringsystem ab.

Nach Dewar⁴⁴ können die σ -Konstanten von Substituenten in Naphtalin und in anderen alternierenden Aromaten ganz allgemein nach den Gleichungen

$$\sigma_{ij} = F/r_{ij} + Mq_{ij} \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} = F'/r_{ij} + M'\pi_{ij} \quad (4)$$

berechnet werden. F , F' , M und M' sind hier aus den σ_m - und σ_p -Werten im Benzol abgeleitete Konstanten, r_{ij} ist die Entfernung zwischen dem Reaktionszentrum i und dem substituierten C-Atom j , q_{ij} die durch eine CH_3 -Gruppe in j -Stellung verursachte Überschussladung in der Position i und schliesslich π_{ij} die Atom-Atom-Polarisierbarkeit.⁴⁵ Ein Versuch, die Beziehungen (3) oder (4) mit den nach dem einfachen LCAO-MO-Verfahren in Hückelscher Näherung berechneten q_{ij} - und π_{ij} -Werten auf die Substituenten in 1- und 6-Stellung des Azulens anzuwenden, führte jedoch zu Widersprüchen mit den experimentellen Daten.⁴⁶ Leider standen nicht genügend im Siebenring substituierte Azulene zur Verfügung, um dieses Problem eingehender zu untersuchen.

Korrelation mit den relativen Basizitäten

In der Reihe der benzoiden Aromaten wurde von Mackor und Mitarbeitern eine logarithmisch-lineare Beziehung zwischen der Basizität und der Geschwindigkeit des säurekatalysierten H-D-Austausches beobachtet.^{14,48} Wegen der Ähnlichkeit zwischen dem Übergangszustand beim elektrophilen H-D-Austausch und der Struktur des Azuleniumkations (σ -Komplex) XXIII war ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den relativen Reaktivitäten und den Basizitäten für diejenigen Azulene ebenfalls zu erwarten, die durch Säuren am C-Atom 3 protoniert werden.

^{44a} Hch. Zollinger und C. Wittwer, *Helv. Chim. Acta* **39**, 347 (1956); ^b M. Syz und Hch. Zollinger, *Ibid.* **48**, 383 (1965).

⁴⁵ B. B. P. Tice, Ikchoon Lee und F. H. Kendall, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 329 (1963).

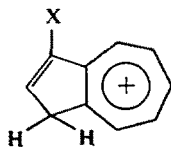
⁴⁶ M. J. S. Dewar und P. J. Grisdale, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3548 (1962).

⁴⁷ A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists* S. 112. J. Wiley, New York (1961).

⁴⁸ Dagegen folgen die Austauschgeschwindigkeiten fast aller untersuchten Azulene sehr befriedigend den HMO-Reaktivitätsindizes der 3-Stellung.⁴⁷

⁴⁷ M. Scholz, C. Weiss und W. Engewald, in Vorbereitung.

⁴⁸ E. L. Mackor, P. J. Smit und J. H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1309 (1957).



XXIII

Die "scheinbaren" pK -Werte einer Reihe 1-substituierter Azulene wurden von Long und Schulze¹² durch die Werte der Hammettschen Säurefunktion H_0 einer wässrigen Perchlorsäurelösung charakterisiert, in der das Indikatorverhältnis der gelösten Azulene $[AzH^+]/[Az]$ gleich 1 ist. Bild 3 zeigt, dass tatsächlich zwischen $\lg k/k_0$ und $-H_0$ ein grober linearer Zusammenhang besteht. Außerhalb der Regressionsgeraden liegen lediglich die Werte für die Carbonsäure XIII und den Aldehyd

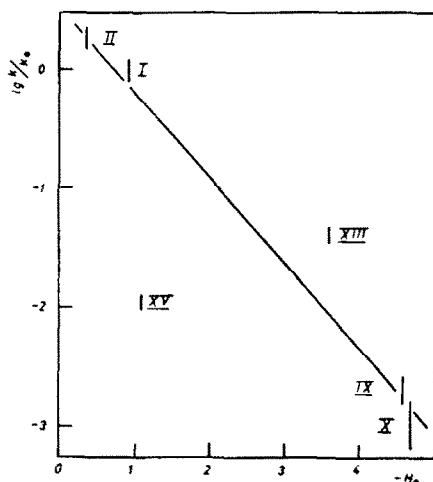


BILD 3. Die H-D-Austauschgeschwindigkeit als Funktion der Basizität der 1-substituierten Azulene.

XV. Die relativ hohe Austauschgeschwindigkeit in XIII ist vermutlich auf die katalytische Wirkung der Carboxylgruppe zurückzuführen. Damit in Einklang steht die Tatsache, daß die Deuterierung sowohl des 1-Azulencarbonsäureesters IIX als auch seines 2-Isomeren XIX deutlich langsamer erfolgt, als die der entsprechenden Säuren XIII und XIIX. Die im Vergleich zu seiner Basizität sehr geringe Reaktivität von XV ist andererseits sicher dadurch zu erklären, dass XV durch Säuren vorzugsweise am Carbonylsauerstoff und weniger an C-3 protoniert wird.¹³ Aus dem gleichen Grunde war auch für das Nitroazulen X eine niedrigere Austauschgeschwindigkeit zu erwarten, als seinem H_0 -Wert entspricht. Aus Bild 3 geht indessen hervor, dass dies offensichtlich nicht der Fall ist. Da die Basizität von X ebenso wie die der C-3-protonierten Azulene und im Gegensatz zu der des Azulenealdehyds durch die σ_m -Konstante richtig wiedergegeben wird,¹³ halten wir es für möglich, dass X nicht nur an der Nitrogruppe, sondern in vergleichbarem Mass auch in 3-Stellung protoniert wird.

In Bild 4 sind die k/k_0 -Werte von 3 isomeren Methylazulen und des Grundkörpers halblogarithmisch gegen deren von Heilbronner durch Verteilungsversuche

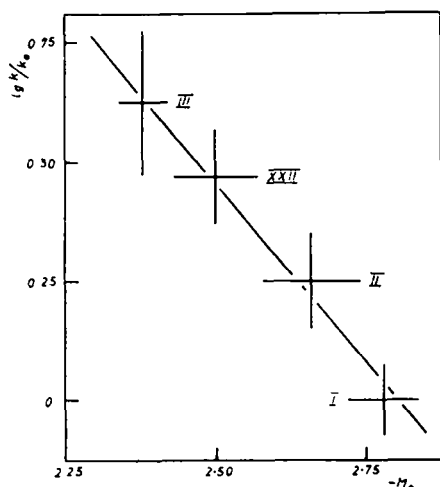


BILD 4. Der Zusammenhang zwischen der Reaktivität und der Basizität der isomeren Methylazulene.

zwischen sauren und inerten Lösungsmitteln bestimmte Basizitäten aufgetragen.⁴⁹ Trotz der grossen relativen Fehler beider Grössen ist auch hier eine Proportionalität zwischen den Reaktivitäten und den Basizitäten deutlich zu erkennen.

Für die Förderung dieser Arbeit sei Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt herzlich gedankt. Frau R. Jäger und Frau A. Sonntag danken wir für experimentelle Assistenz.

⁴⁹ Als Basizitätsmass wurden hier die in¹¹ tabellierten $-M_0$ -Werte verwendet, die durch zwei lösungsmittelabhängige Korrekturglieder mit den $-H_0$ -Werten der Säure zusammenhängen, bei denen der Verteilungskoeffizient $[AzH^+]_{H_2O}/[Az]_{org}$ gleich eins ist.