

***N*-Brückenkopfbicyclische π -Systeme: Derivate des Pyrrolizins und 3a-Azaazulens (Pyrrolo[1,2-*a*]azepins)**

Wilhelm Flitsch*, Franz Kappenberg und Heinz Schmitt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 14. Oktober 1977

Die Synthese der 3a-Azaazulen-8-one (Pyrrolo[1,2-*a*]azepin-9-one) wurde auf drei Wegen angestrebt, von denen einer zur Stammverbindung **3** führte. Die NMR-Spektren lassen eine begrenzte Delokalisierung im Siebenring der azulenoiden Verbindungen **1**, **2** und **3** erkennen. Diese verstärkt sich bei der Protonierung an der exocyclischen Doppelbindung. — In den pentalenoiden Pyrrolizinonen **4** und **5** sind lediglich die aromatischen Teilsysteme delokalisiert. Der antiaromatische Charakter von **5a** verstärkt sich bei der Protonierung. Dies folgt aus dem Verhältnis der vicinalen Kopplungskonstanten des Benzolringes. Die chemischen Verschiebungen sind zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse in den konjugierten Säuren der 3a-Azaazulenone und Pyrrolizinone nicht geeignet.

***N*-Bridgehead-bicyclic π -Systems: Derivatives of Pyrrolizine and 3a-Azaazulene (Pyrrolo[1,2- α]azepine)**

Following several attempts we were able to obtain 3a-azaazulen-8-one (pyrrolo[1,2-*a*]azepin-9-one, **3**). A limited delocalisation of the azulenoid *N*-bridgehead-bicyclic compounds **1**, **2** and **3** which increased on protonation at the exocyclic double bonds has been substantiated from the NMR spectra. — The aromatic sections of the pentalenoid pyrrolizine derivatives **4** and **5** are solely delocalized. The ratio of the vicinal coupling constants of the benzene ring indicates an antiaromatic character of **5a** which is increasing on protonation. The chemical shift criterium yields no profit for a discussion of the structure of protonated 3a-azaazulenones and pyrrolizinones.

Anschließend an Untersuchungen über 3a-Azaazulen-4-one (Pyrrolo[1,2-*a*]azepin-5-one, **1**) und ihre Olefinierungsprodukte **2**¹⁾ berichten wir hier über die Synthese des isomeren 3a-Azaazulen-8-ons (Pyrrolo[1,2-*a*]azepin-9-ons, **3**), vergleichen die 3a-Azaazulen-Derivate **1**, **2** und **3** mit den Pyrrolizin-Derivaten **4**²⁾, **5a**³⁾ und **5b** und beschreiben ihr Verhalten bei der Protonierungsreaktion.

3a-Azaazulen-8-on (**3**) wurde bisher nicht beschrieben. Das tribromierte **7a** konnte aus dem Tetrahydroderivat **6** mit Brom erhalten werden⁴⁾. Bekannt ist ferner das Benzoderivat **7b**⁴⁾.

Die Kopplungsmuster der Siebenringprotonen der Verbindungen **7** deuten, wie bei den Isomeren **1**¹⁾, auf eine Lokalisierung des π -Systems. Jedoch wurde beim Übergang zu den *O*-pro-

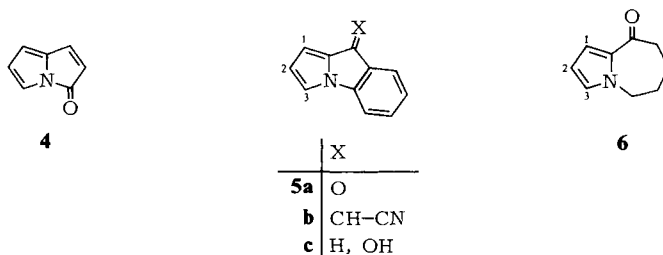
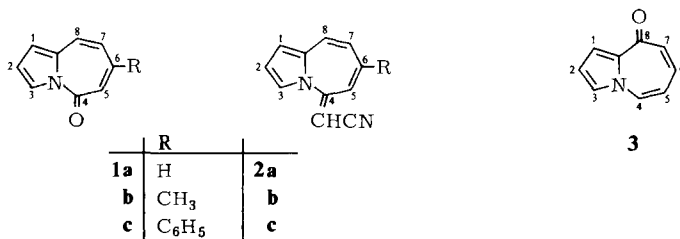
¹⁾ W. Flitsch, B. Müter und U. Wolf, Chem. Ber. **106**, 1993 (1973); E. Mukidjam, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975.

²⁾ W. Flitsch und U. Neumann, Chem. Ber. **104**, 2170 (1971).

³⁾ E. Laschtwka und R. Huisgen, Chem. Ber. **93**, 81 (1960).

⁴⁾ E. W. Collington und G. Jones, J. Chem. Soc. C **1969**, 1028; E. W. Collington, G. R. Cliff und G. Jones, ebenda **1970**, 1490; G. R. Cliff und G. Jones, ebenda, **1971**, 3418.

tonierten Salzen von **7a** und **7b** eine Bindungsdelokalisierung des Siebenringes beobachtet, die bei den Amidinen **1** nicht auftritt⁴⁾.



Anschließend an die vorläufigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **1**¹⁾, **2**¹⁾ und **7**⁴⁾ haben wir die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten durch Computersimulation bestimmt, wobei auch die neu dargestellte Verbindung **3** und das Pyrrolizin-3-on (**4**)²⁾ einbezogen wurden.

4 ist Ausgangssubstanz für die Synthese von Cycl[3.2.2]azinen⁵⁾. Aus den 3a-Azaazulen-4-onen **1** konnten Cycl[4.3.2]azine⁶⁾ und Cycl[4.2.2]aziniumsalze⁷⁾ erhalten werden.

Ausgehend von der Verbindung **3** versuchen wir im Augenblick ähnliche Synthesen. Ferner streben wir die Darstellung unsubstituierter 3a-Azaazuleniumsalze aus **3** an, die aus den Amidinen **1** nicht erhalten werden konnten.

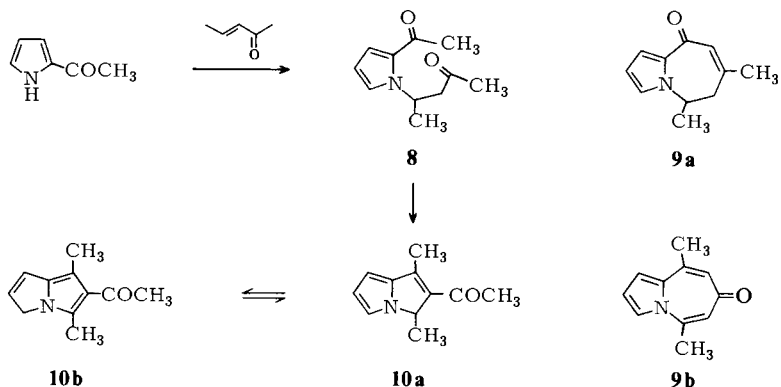
⁵⁾ D. Johnson und G. Jones, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2517.

⁶⁾ W. Flitsch und B. Müter, Angew. Chem. **85**, 543 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 501 (1973); W. Flitsch, A. Gurke und B. Müter, Chem. Ber. **108**, 2969 (1975).

⁷⁾ W. Flitsch und E. R. Gesing, unveröffentlicht.

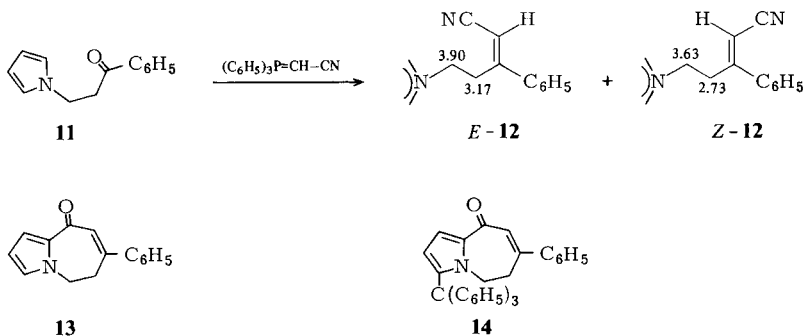
Synthesen

Die Darstellung von 3a-Azaazulen-8-onen wurde auf drei Wegen versucht.



In der Verbindung **8** sollte die aliphatische Carbonylgruppe reaktiver sein als die pyrrolständige, so daß die Hoffnung auf eine intramolekulare Kondensation **8** → **9a** nicht unbegründet erschien. Die basenkatalysierte Reaktion des 2-Acetylpyrrols mit dem 3-Penten-2-on führt jedoch ausschließlich zu einem Gemisch der Pyrrolizinderivate **10a** und **10b**, die durch drei CH₃-Signale im NMR-Spektrum leicht von den Isomeren **9** unterschieden werden können. Wie in analogen Fällen⁸⁾ erfolgt die Isomerisierung von **10a** zu **10b** über ein resonanzstabilisiertes Pyrrolizin-Anion.

Versuche, die Synthese durch Steigerung der Reaktivität der CH-Gruppe (Umsetzung von 2-Acetoacetylpyrrol mit 3-Penten-2-on) beziehungsweise der CO-Gruppe (Umsetzung von 2-Acetylpyrrol mit Acrolein) in die gewünschte Richtung zu führen, schlugen fehl⁹⁾.



β -(1-Pyrrolyl)propiofenon (**11**)⁸⁾ reagiert mit (Cyanmethyl)triphenylphosphoran bei 160°C in der Schmelze zu einem Gemisch der isomeren 3-Phenyl-5-(1-pyrrolyl)-2-pentennitrile **12**.

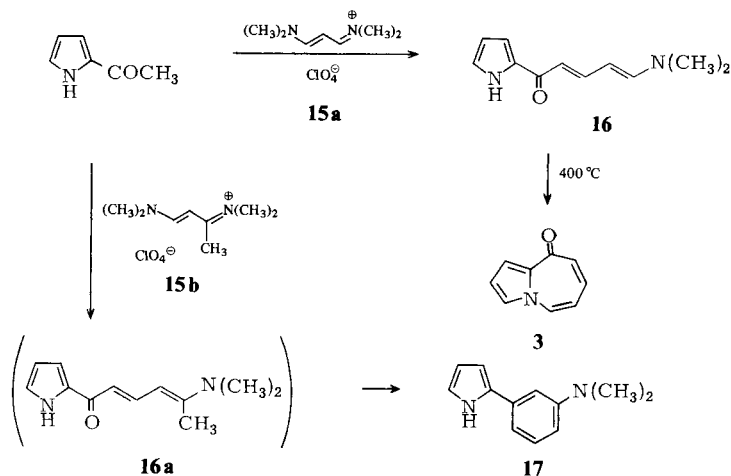
⁸⁾ W. Flitsch und R. Heidhues, Chem. Ber. **101**, 3843 (1968).

⁹⁾ H. Schmitt, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975.

Die chemischen Verschiebungen der CH_2 -Protonen (s. Formeln **12**) beweisen die Konfiguration der Isomeren. In Übereinstimmung hiermit läßt sich *E*-**12** unter sehr speziellen, im Experimentalteil angegebenen Reaktionsbedingungen zu **13** cyclisieren.

Die Dehydrierung von **13** ist trotz vieler Versuche nicht gelungen⁹⁾. Mit Tritylperchlorat/Triethylamin, welches sich bei der Dehydrierung des Dihydroheptalens bewährte¹⁰⁾, entstand trotz der pyrrolständigen Carbonylgruppe das Substitutionsprodukt **14**.

Die Schwierigkeiten bei der Dehydrierung von **13** ließen uns nach einem Syntheseweg suchen, der diesen Schritt vermeidet. Wir haben in Analogie zur Jutzschen Indolsynthese¹¹⁾ 2-Acetylpyrrol mit den Vinamidiniumsalzen **15**¹²⁾ umgesetzt und fanden einen gangbaren Syntheseweg für **3**, der über das Dienamin **16** führte.



Die Umsetzung von **16** zu **3** verläuft vergleichsweise schwierig und kann, wie die Reaktion des 2-Acetylpyrrols mit **15b** zu **17** demonstriert, bei der Synthese substituierter 3a-Azaazulen-8-one Schwierigkeiten bereiten.

Im experimentellen Teil wird ferner die Wittig-Olefinierung von **5a** zu **5b** beschrieben.

Spektren



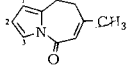


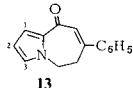


Die ν_{CO} -Banden der Amide **1**, **3** und **4** im IR-Spektrum (Tab. 1) sind zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse nur bedingt geeignet. Im Pyrrolizin-3-on (**4**) scheint, wie ein Vergleich mit dem teilhydrierten **19** zeigt, der Doppelbindungscharakter der CO-Gruppe nur wenig vom π -System beeinflusst zu sein. Eine starke Wechselwirkung legt ein Vergleich des Verbindungspaares **1a/18** nahe. Jedoch ist ein Vergleich der Verbindungen **3** und **6** wenig aussagekräftig, da die Lage der CO-Valenzschwingungsbanden offensichtlich durch die Nachbarschaft zum Pyrrolring stark beeinflusst wird.

¹⁰⁾ H. J. Dauben, L. R. Honnen und K. H. Haarman, J. Org. Chem. **25**, 1424 (1960); E. Vogel und F. Hogrefe, Angew. Chem. **86**, 779 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 735 (1974).

¹¹⁾ C. Jutz, R. M. Wagner und H.-G. Löberweg, Angew. Chem. **86**, 781 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 781 (1974).

¹²⁾ Zusammenfassung: D. Lloyd und H. McNab, Angew. Chem. **88**, 496 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 496 (1976).

Tab. 1. IR-, NMR- und UV-Spektren *N*-brückenkopf-bicyclischer Oxoderivate

	IR-Spektren ν_{CO} (cm^{-1})	Medium	NMR-Signale der Pyrrolprotonen (δ -Werte)			Solvens	UV-Spektren in Ethanol λ_{max} (lg ϵ)
			1-H	2-H	3-H		
	1650	KBr	6.78	6.64	8.04	CS ₂	242 (4.15), 290 (3.60), 300 (3.58), 350 (2.98), 410 (3.36)
	1700	KBr	5.8	6.1	7.1	CS ₂	
	1685 ¹⁶⁾	KBr	5.75–6.0		7.2 ¹⁶⁾	CS ₂	
	1650	KBr	7.37	6.56	7.20	CDCl ₃	234 (4.31), 261 (4.34), 310 (3.77)
	1645 ⁴⁾	CHCl ₃	7.2	6.3	7.0	CDCl ₃	
	1612	KBr	6.86	6.00	6.60	CS ₂	
	1740 ²⁾	in Sub- stanz	5.97	5.97	6.83	CS ₂	292 (5.0), 416 (3.7)
	1750 ²⁾	KBr	5.88	6.37	6.90	CS ₂	

Die langwelligsten Banden im *UV-Spektrum* von **1a** und **4** stimmen trotz der durch die IR-Spektren ausgewiesenen Strukturunterschiede in Lage und Extinktionskoeffizient überein und unterscheiden sich um 100 nm von der der Verbindung **3**. Man kann daher annehmen, daß an dem der Bande bei 410 nm zugrundeliegenden Absorptionsvorgang die „Amidgruppe“ beteiligt ist.

Die *Massenspektren* von **1a** und **3** unterscheiden sich nur wenig. Der Molpeak ist in beiden Fällen sehr stark ausgeprägt; eine CO-Abspaltung führt zum Indolizinin. Der weitere Zerfall entspricht dem des Indolizins¹³⁾.

Aus den *NMR-Spektren* 7proz. sauerstofffreier Lösungen wurden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten durch Spektrensimplifizierung unter Verwendung der Programme LAOCOON III^{14a)} und NMRIT/NMREN^{14b)} ermittelt.

¹³⁾ G. Jones und J. Stanyer, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1489 (1970).

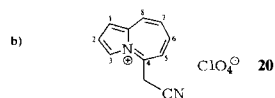
¹⁴⁾ Computer Programs for Chemistry, Vol. I, W. A. Benjamin Inc., New York 1968. – ^{14a)} S. Castellano und A. A. Bothner-By, S. 10. – ^{14b)} R. Swalen, S. 58.

Einzelheiten finden sich im experimentellen Teil. Die simulierten Spektren wurden durch Iteration den experimentellen Spektren angepaßt und unter Verwendung von Lorenz-Kurven bei einer angenommenen Linienbreite von 0.3 Hz gezeichnet¹⁵⁾. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen finden sich in den Tabellen 1, 2 und 3.

Tab. 2. NMR-spektroskopische Untersuchung der Protonierung der 3a-Azaazulen-Derivate **1**, **2** und **3**, Chemische Verschiebungen (δ -Werte)

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-,4'-H	5-H	6-H	7-H	8-H	Solvens
1a	6.78	6.64	8.04	—	6.34	6.89	6.11	7.15	CS ₂
	6.89	6.77	8.19	—	6.50	7.01	6.21	7.27	CDCl ₃
	6.98	6.76	8.12	—	6.43	7.10	6.29	7.35	CH ₃ CN
	6.96	6.81	8.19	—	6.56	7.11	6.28	7.35	CH ₃ CO ₂ H
	7.19	7.06	8.32	—	6.73	7.41	6.54	7.62	CF ₃ CO ₂ H
	7.46	7.32	8.50	—	7.03	7.72	6.83	7.93	CF ₃ CO ₂ H/HCl
	8.03	7.84	8.81	—	7.20	8.28	7.41	8.57	FSO ₃ H (-40/30°C)
1b	6.80	6.66	8.08	—	6.36	(2.22)	6.07	7.09	CS ₂
	7.94	7.73	8.75	—	7.15	(2.61)	7.38	8.41	FSO ₃ H (-40°C)
1c	6.85	6.69	8.12	—	6.60	(7.3-7.6)	6.46	7.26	CDCl ₃
	7.99	7.79	8.74	—	7.38	(7.6-7.9)	7.59	8.52	FSO ₃ H (-40°C)
2a	6.70	6.67	7.24	(5.18)	6.95	6.53	6.05	6.87	CDCl ₃
	8.48	8.20	9.09	(4.72)	7.78	8.38	7.79	9.03	CF ₃ CO ₂ H
20 ^{b, 16)}	8.55	8.25	9.08	a)	7.87	8.42	7.93	9.10	CH ₃ NO ₂
2b	6.63	6.60	7.19	(5.06)	6.81	(2.18)	5.92	6.75	CDCl ₃
	8.34	8.06	8.92	(4.74)	7.76	(2.96)	7.78	8.83	CF ₃ CO ₂ H
2c	6.68	6.63	7.22	(5.18)	7.12	(7.3-7.6)	6.32	6.90	CDCl ₃
	8.36	8.07	8.93	(4.82)	8.17	(7.6-8.0)	8.12	8.96	CF ₃ CO ₂ H
3	7.37	6.56	7.20	7.39	5.75	6.71	6.52	—	CDCl ₃
	8.29	7.51	8.43	8.64	6.84	7.91	7.47	—	CF ₃ CO ₂ H/HCl

a) Vom Solvens verdeckt.



Es ist anzunehmen, daß der Siebenring von **3** ebenso wie die Siebenringe der Verbindungen **1** und **2**^{1, 16)} planar ist. Dies folgt aus der Kopplungskonstanten $J_{5,6}$, welche bei nicht planarem Siebenring kleiner als 8 Hz sein sollte.

Ringstromeinflüsse verursachen im Pyrrolteil der 3a-Azaazulen-4-one **1** eine diatrophe Verschiebung von 0.85 ± 0.15 ppm. Ein Vergleich der Verschiebungen der Pyrrolprotonen des 8-Isomeren **3** mit denen von **13** ergibt einen geringeren diatropen Einfluß von 0.55 ± 0.05 ppm (Tab. 1). Verglichen mit dem allerdings nicht exakt vermessenen

¹⁵⁾ F. Kappenberg, Dissertation, Univ. Münster 1977.

¹⁶⁾ U. Wolf, Dissertation, Univ. Münster 1975.

Tetrahydroderivat ergibt sich eine noch geringere diatrophe Verschiebung von etwa 0.2 ppm.

Tab. 3. NMR-spektroskopische Untersuchung der Protonierung der 3a-Azaazulen-Derivate **1**, **2** und **3**, Kopplungskonstanten J (in Hz)

Verb.	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{56}	J_{57}	J_{67}	J_{68}	J_{78}	Solvens
1a	3.77	1.74	2.99	12.58	0.75	8.33	1.19	11.31	CS ₂
	3.75	1.82	3.18	12.49	0.62	8.38	1.15	11.15	CDCl ₃
	3.70	1.89	3.01	12.36	0.63	8.24	1.15	11.15	CH ₃ CN
	3.73	1.87	3.08	12.40	0.57	8.32	1.20	11.15	CH ₃ CO ₂ H
	3.86	1.63	3.12	12.11	0.47	8.61	1.18	10.96	CF ₃ CO ₂ H
	3.99	1.43	3.00	11.90	0.43	8.98	1.10	10.83	CF ₃ CO ₂ H/HCl
	4.35	0.94	3.06	11.12	0.39	9.57	1.46	10.61	FSO ₃ H (-40/30°C)
1b	3.68	1.79	3.08	—	1.56	—	—	11.53	CS ₂
	4.1	1.2	3.0	—	1.0	—	—	10.9	FSO ₃ H (-40°C)
1c	3.70	1.78	3.07	—	1.79	—	—	11.42	CDCl ₃
	4.1	1.0	2.9	—	1.1	—	—	11.0	FSO ₃ H (-40°C)
2a	4.47	1.47	3.19	12.49	0.40	8.01	1.13	11.16	CDCl ₃
	5.03	0.68	2.79	10.03	0.21	9.86	1.29	9.83	CF ₃ CO ₂ H
20 ¹⁶⁾	5.0	0.7	2.8	10.0	0.3	9.9	1.3	9.8	CH ₃ NO ₂
2b	3.89	1.71	3.12	—	1.30	—	—	11.50	CDCl ₃
	4.73	1.10	2.75	—	1.24	—	—	10.24	CF ₃ CO ₂ H
2c	3.77	1.82	2.78	—	1.61	—	—	11.74	CDCl ₃
	4.71	1.15	2.82	—	1.88	—	—	10.3	CF ₃ CO ₂ H
				J_{45}	J_{46}	J_{56}	J_{57}	J_{67}	
3	4.04	1.85	2.81	9.59	0.90	8.55	0.84	12.13	CDCl ₃
	4.56	1.50	2.67	9.97	0.79	9.30	0.56	11.63	CF ₃ CO ₂ H/HCl

Die Kopplungskonstanten von **1a** und **3** lassen hingegen keine Unterschiede erkennen. Die Wechselwirkung der π -Elektronen reicht zwar in beiden Fällen zur Planarisierung des Ringsystems, jedoch kann eine Angleichung der Bindungslängen des Siebenringes, die bei der im folgenden besprochenen Protonierungsreaktion erkennbar wird, nicht nachgewiesen werden¹⁷⁾.

Protonierungsreaktion

Die Protonierung der Verbindungen **1**, **2** und **3** erfolgt an der exocyclischen Doppelbindung¹⁸⁾.

¹⁷⁾ Erstes Anzeichen für eine Elektronendelokalisierung sollte eine Verkürzung der Länge der Einfachbindungen sein ohne eine Vergrößerung der Doppelbindungsabstände: *R. S. Mulliken*, Tetrahedron **6**, 77 (1959). Eine beginnende Delokalisierung sollte sich daher zunächst auf die Kopplungskonstanten der Einfachbindungen des Siebenringes auswirken.

¹⁸⁾ NMR-spektroskopisch war in keinem Falle eine C-Protonierung nachweisbar. **3** zersetzt sich in Floursulfonsäure auch bei tiefen Temperaturen¹⁵⁾.

Der Nachweis einer vollständigen Protonierung der Cyanmethylderivate **2** zu 3a-Azaazuleniumsalzen gelingt leicht durch Integration der Protonenresonanzsignale. Ein Vergleich des NMR-Spektrums einer Lösung des Salzes **20**¹⁶⁾ in Nitromethan mit dem einer Lösung von **2a** in Trifluoressigsäure zeigt zudem, daß **2a** in der Säure innerhalb der Erfassungsgrenze der NMR-Spektroskopie vollständig protoniert ist.

Da Protonenaustauschreaktionen an Heteroatomen im allgemeinen schnell auf der NMR-Zeitskala verlaufen¹⁹⁾, ist es wahrscheinlich, daß NMR-Spektren nicht völlig protonierter Oxoderivate **1** und **3** zu Zwischenwerten aus Base und konjugierter Säure führen. Wir haben daher NMR-Spektren von **1a** in Lösungen unterschiedlicher Acidität untersucht (Abb. 1).

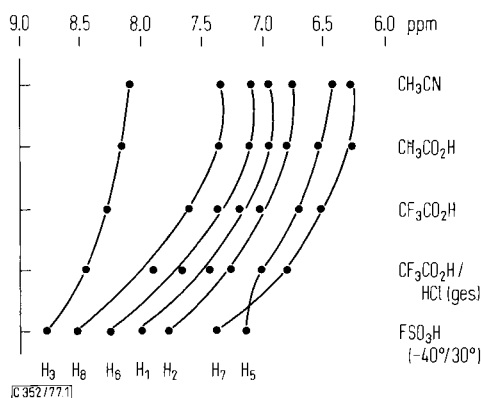


Abb. 1. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des 3a-Azaazulen-4-ons (**1a**) von der Protonenaktivität des Lösungsmittels

Man erkennt, daß die Acidität der Lösung die Verschiebung aller Ringprotonen etwa gleichstark beeinflußt. Eine Abweichung vom allgemeinen Verhalten ist am Proton 5-H beim Übergang von HCl-gesättigter Trifluoressigsäure zu Fluorsulfonsäure zu beobachten. Wir führen diese Anomalie auf eine Änderung des Anisotropieeinflusses der Carbonylgruppe bei der hier in der Hauptsache jetzt stattfindenden Protonierung zurück. In Übereinstimmung mit dieser Annahme sind die Änderungen der chemischen Verschiebungen der übrigen Protonen beim gleichen Übergang besonders stark.

In den Tabellen 4 und 5 ist der Einfluß der Protonierung auf die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1**, **2** und **3** zusammengestellt.

Der Einfluß der Protonierung auf die chemischen Verschiebungen aller Protonen der Verbindungen **1–3** ist für nichtalternierende heterocyclische Systeme erstaunlich gleichförmig. Er beträgt für **1** $\delta = 1.25 \pm 0.15$ und ist für **3** von der gleichen Größenordnung ($\delta = 1.14 \pm 0.19$). Bei den „echten“ 3a-Azaazuleniumsalzen **2** beobachtet man einen um etwa die Hälfte vermehrten Einfluß der Protonierung auf die chemischen Verschiebungen ($\delta = 1.79 \pm 0.31$).

¹⁹⁾ Siehe z.B. die Protonierung von Aminen: A. E. Young, V. R. Sandel und H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4532 (1966).

Die mit zunehmender Protonierung verstärkte Delokalisierung der π -Systeme äußert sich in einem Angleichen der vicinalen Kopplungskonstanten: Die 3J -Werte der Einfachbindungen nehmen mit zunehmendem Protonierungsgrad zu, bei Doppelbindungen ist es umgekehrt. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten J_{67} und J_{78} in den Verbindungen **1** und **2** zeigt, daß der Einfluß der Delokalisierung auf die Kopplungskonstante einer Einfachbindung erwartungsgemäß¹⁷⁾ größer ist als bei einer Doppelbindung. Die konjugierten Säuren der 4-Cyanmethylen-3a-azaazulene **2** sind, wie die Kopplungskonstanten der nicht unter dem Einfluß von Heteroatomen stehenden Siebenringprotonen zeigen, vollständig delokalisiert.

Tab. 4. Änderung der Chemischen Verschiebungen von **1**, **2** und **3** unter dem Einfluß der Protonierung^{a)}

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	Solvenspaare
1a	1.25	1.20	0.77	—	0.86	1.39	1.30	1.42	CS ₂ /FSO ₃ H (–40°C)
1b	1.14	1.13	0.67	—	0.79	—	1.21	1.29	CS ₂ /FSO ₃ H (–40°C)
1c	1.14	1.10	0.62	—	0.78	—	1.13	1.26	CDCl ₃ /FSO ₃ H (–40°C)
Mittelwerte von									
1	1.18	1.14	0.69	—	0.81	(1.39)	1.21	1.32	
2a	1.78	1.53	1.85	—	0.93	1.85	1.84	2.16	CDCl ₃ /CF ₃ CO ₂ H
2b	1.17	1.46	1.73	—	0.95	—	1.86	2.08	CDCl ₃ /CF ₃ CO ₂ H
2c	1.68	1.44	1.71	—	1.05	—	1.80	2.06	CDCl ₃ /CF ₃ CO ₂ H
Mittelwerte von									
2	1.72	1.48	1.76	—	0.98	(1.85)	1.83	2.10	
3	0.92	0.95	1.23	1.25	1.08	1.19	0.95	—	CDCl ₃ /CF ₃ CO ₂ H/HCl

^{a)} Aufgeführt ist die Differenz der Verschiebungen der protonierten Verbindungen (**1** in FSO₃H, **2** in CF₃CO₂H und **3** in CF₃CO₂H/HCl) und der unprotonierten Verbindung ($\delta_{\text{prot.}} - \delta_{\text{unprot.}}$). Alle Werte sind positiv.

Tab. 5. Änderung der Kopplungskonstanten von **1**, **2** und **3** unter dem Einfluß der Protonierung^{a)}

Verb.	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{56}	J_{57}	J_{67}	J_{68}	J_{78}
1a	0.58	–0.80	0.07	–1.46	–0.46	1.24	0.27	–0.70
1b	0.42	–0.69	–0.08	—	–0.56	—	—	–0.63
1c	0.40	–0.78	–0.17	—	–0.69	—	—	–0.42
Mittelwerte von								
1	0.47	–0.77	–0.06	(–1.46)	–0.57	(1.24)	(0.27)	–0.58
2a	0.56	–0.79	–0.40	–2.46	–0.19	1.85	0.16	–1.33
2b	0.84	–0.61	–0.37	—	–0.06	—	—	–1.26
2c	0.94	–0.67	0.04	—	0.27	—	—	–1.44
Mittelwerte von								
2	0.78	–0.69	–0.24	(–2.46)	—	(1.85)	(0.16)	–1.34
				J_{45}	J_{46}	J_{56}	J_{57}	J_{67}
3	0.52	–0.35	–0.14	0.38	0.04	0.71	0.58	–0.50

^{a)} $J_{\text{prot.}} - J_{\text{unprot.}}$, Solvenspaare wie in Tab. 4.

Versuche zur Protonierung des Pyrrolizin-3-ons (**4**) und des 2-Phenylpyrrolizin-3-ons²¹ führten auch bei tiefen Temperaturen stets zu Zersetzungsreaktionen. Eine Darstellung von Benzopyrroliziniumsalzen aus den Verbindungen **5b** und **5c** gelang ebenfalls nicht.

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Brookhaardt*²⁰ konnten wir bei -70°C in Fluorsulfonsäure eine Protonierung von **5a** erreichen. Die Lösungen sind bei tiefen Temperaturen stabil, jedoch zeigten sich Schwierigkeiten bei der Herstellung. Bei etwa einem Drittel der Versuche trat Zersetzung ein, ohne daß hierfür ein Grund ersichtlich ist.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen am Fluorazon (**5a**) und an einigen Vergleichsverbindungen^{8, 21} sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Eine *O*-Protonierung hat im Pyrrolteil der NMR-Spektren des Pyrrolizin-2-aldehyds, des 2,3-Dihydropyrrolizin-1-ons und des Fluorazons (**5a**) ähnliche Änderungen zur Folge. Die verglichen mit den 2-ständigen Protonen stärker beeinflussten Verschiebungen der 1- und 3-ständigen Protonen sind wohl in der Hauptsache auf Ladungseinflüsse zurückzuführen. Eine Zunahme der Kopplungskonstanten J_{12} deutet auf einen vermehrten, eine Abnahme der J_{23} -Werte auf einen verminderten Doppelbindungscharakter.

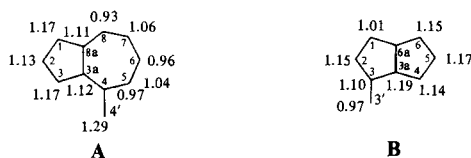
Eine Betrachtung des Verhältnisses der Kopplungskonstanten der Benzolringe von **5a** und seiner konjugierten Säure in der von *Günther* vorgeschlagenen Weise²² führt zu weitergehenden Auskünften über die Struktur der Verbindungen.

Wir finden bei **5a** [$Q_1 = J_{45}/J_{56} = 1.02$ und $Q_2 = J_{67}/J_{56} = 0.97$] die für ein antiaromatisches System charakteristischen Alternanzparameter²² und bei der protonierten Form [$Q_1 = 0.96$, $Q_2 = 0.95$] einen verstärkten Trend in der gleichen Richtung²³.

Folgerungen

Ausgehend von den Anionen des 4-Methylenazulens **A**²⁴ sowie des 3-Methylenpentalens **B** lassen sich die Eigenschaften der 3a-Azaazulenone **1** und **3** sowie des Pyrrolizin-3-ons **4** rationalisieren.

HMO-Ladungsdichten q_i



In **A** ist die Ladungsdichte in Position 4' am größten, so daß hier eine Erhöhung der Elektronegativität, etwa durch ein Sauerstoffatom oder verstärkt durch *O*-Protonierung, zu einer beträchtlichen Stabilisierung führen sollte. Im Anion **B** hingegen findet sich

²⁰ M. S. *Brookhaardt III*, Dissertation, Univ. Los Angeles 1968.

²¹ S. *Shimokawa*, M. *Fukui* und J. *Sohma*, Mol. Phys. **19**, 695 (1970).

²² D. *Cremer* und H. *Günther*, Liebigs Ann. Chem. **763**, 87 (1972), bezeichnen das Verhältnis der vicinalen Kopplungskonstanten $Q = J_{23}/J_{34}$ als Alternanzparameter und finden für Aromaten $Q = 1.14 - 1.20$, für Olefine $Q = 1.04 - 1.10$ und für Antiaromaten $Q = 0.75 - 1.03$.

²³ Eine Verfälschung dieser Werte durch Heteroatome ist unwahrscheinlich, wie die Alternanzparameter der Anthranilsäure zeigen: $Q_1 = 1.13$, $Q_2 = 1.17$.

²⁴ HMO-Rechnungen: A. *Streitwieser jr.* und J. I. *Braumann*, Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Vol. I, S. 125, Pergamon Press Inc., Oxford 1965.

die negative Ladung im Ringsystem. Eine Erhöhung der Elektronegativität in der *exo*-Position 3' sollte daher destabilisierend wirken.

Ein Vergleich der Ladungsdichten q_i der Brückenkopfatome von **A** gestattet eine Rationalisierung unterschiedlicher Eigenschaften der isomeren 3a-Azaazulenone **1a** und **3**. q_i ist in Position 3a größer als in Position 8a. Es folgt, daß die durch die Elektronegativität des N-Brückenkopfatoms verursachte Verstärkung der Wechselwirkung der π -Elektronen im 3a-Azaazulen-4-on **1a** größer ist als im 8-Isomeren **3**. Der verglichen mit **1a** verringerte Ringstromeinfluß in **3** findet so eine Erklärung²⁵⁾.

Der Einfluß der Heteroatome und der O-Protonierung auf die Frontorbitale der Anionen **A**⁻ und **B**⁻ ist in Abb. 2 dargestellt.

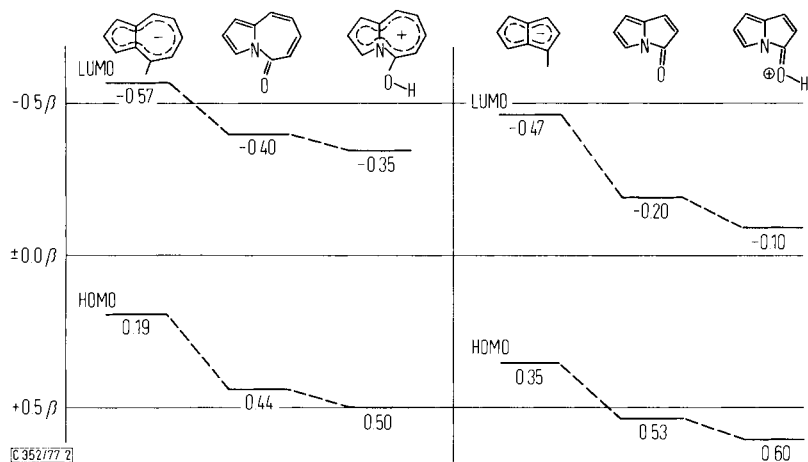
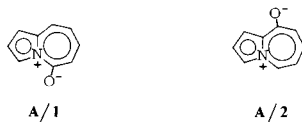


Abb. 2.²⁶⁾ Einfluß der Elektronegativität auf die Energie der Grenzorbitale der Anionen **A**⁻ und **B**⁻

Man erkennt, daß die Instabilität protonierter Pyrrolizin-3-one auf der Anwesenheit eines niedrig liegenden LUMO im Molekül beruht. Die Energie dieses Orbitals wird durch den kondensierten Benzolring des Fluorazons erhöht. Die Beobachtbarkeit des Kations von **5a** wird durch die so bewirkte Minderung der Reaktivität verständlich.

Eine von den lokalisierten Pyrrolizinonen über die 3a-Azaazulenone und ihre konjugierten Säuren bis hin zum 3a-Azaazulenium-Ion **20** zunehmende Wechselwirkung

²⁵⁾ Unterschiede in den Eigenschaften von **1a** und **3** können ebenfalls auf eine unterschiedliche Ladungstrennungsarbeit in den die π -Elektronenwechselwirkung symbolisierenden Strukturen **A/1** und **A/2** zurückgeführt werden. Bezüglich einer qualitativen Abschätzung der Ladungstrennungsarbeiten siehe: R. B. Turner, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4127 (1957).



²⁶⁾ Die geringfügigen Unterschiede zwischen **1a** und **3** werden hier nicht berücksichtigt. Störungsparameter $\delta\alpha$ (in β -Einheiten): für $\delta\alpha_N = 1.5\beta$; $\delta\alpha_{CO} = 1.0\beta$; $\delta\alpha_{C=O-H} = 2.5\beta$.

der π -Elektronen äußert sich NMR-spektroskopisch zunächst in Ringstromeffekten (bei **1** und **3**). Ist die Delokalisierung weiter fortgeschritten, so beobachtet man eine Angleichung der vicinalen Kopplungskonstanten zunächst der Einfachbindungen und – bei nahezu vollständiger Delokalisierung – auch der Doppelbindungen.

Die Untersuchungen am Fluorazon (**5a**) lehren, daß chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Fällen, in denen eine durch Salzbildung erzwungene Ladungsdelokalisierung vorliegt, wenig aussagekräftig sind. Hier erscheint eine Studie benzo-kondensierter Derivate mit Hilfe der *Güntherschen* Alternanzparameter angemessen.

Wir haben dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Untersuchungen zu danken.

Experimenteller Teil

Die angegebenen R_F -Werte beziehen sich auf das Trägermaterial und das Fließmittelgemisch, welches bei der Chromatographie verwendet wurde.

2-Acetyl-1,3-dimethyl-3H-pyrrolizin (10a) und *6-Acetyl-5,7-dimethyl-3H-pyrrolizin (10b)*: Zu einer Lösung von 0.90 g Natriummethylat und 0.70 g 2-Acetylpyrrol²⁷⁾ wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1.0 g 3-Penten-2-on in 10 ml absol. Methanol gegeben. Anschließend wurde 7 h unter Rückfluß erhitzt und i. Vak. eingeengt. Der feste Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen. Es wurde mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reaktionsprodukte konnten durch Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral) mit Benzol/Essigester (10 : 2 : 1) getrennt werden.

10a: 0.20 g (23%), Schmp. 63–65°C (gelbe Kristalle aus Benzin), R_F 0.83. – IR (KBr): 2920; 1640 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 1.55 (d, CH_3), 2.40 (s, CH_3), 2.45 (d, CH_3), 4.80 (m, CH), 6.30 (m, CH), 6.90 (m, CH).

10b: 0.10 g (11%), Schmp. 136–139°C (gelbe Kristalle aus Benzol), R_F 0.61. – IR (KBr): 2930; 1640 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 2.30–2.45 (3s, CH_3), 4.26 (m, CH_2), 6.12 (m, CH), 6.55 (m, CH), $J_{1,2}$ = 6 Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99 **10a**: Gef. C 75.24 H 7.57 N 7.89

10b: Gef. C 75.35 H 7.61 N 7.89

3-Phenyl-5-(1-pyrrolyl)-2-pentennitril (12): In einer abgeschlossenen Ampulle wurden 4.01 g **11** und 8.0 g (Cyanmethylen)triphenylphosphoran²⁸⁾ 5 h auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in wenig Essigester aufgenommen und mit Benzin/Benzol/Essigester (8 : 5 : 1) an Kieselgel (Korngröße < 0.08 mm) chromatographiert.

E-12: 2.3 g (17%), Schmp. 45–47°C (aus Benzin/Benzol), R_F 0.62. – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 3.17 (t, CH_2), 3.90 (t, CH_2), 5.40 (s, CH), 6.38 (m, CH), 5.92 (m, CH), 7.30 (m, C_6H_5). – MS: m/e 222 M^+ (73%); 195 (6); 128 (5); 115 (8); 80 (100); 53 (17).

Z-12: 4.8 g (36%). Hellgelbes Öl. R_F 0.57. – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 2.73 (t, CH_2), 3.63 (t, CH_2), 4.97 (s, CH), 5.98 (m, CH), 6.35 (m, CH), 7.28 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 **E-12**: Gef. C 81.08 H 6.38 N 12.55

Z-12: Gef. C 81.12 H 6.39 N 12.40

4,5-Dihydro-6-phenyl-3a-azaazulen-8-on (13): 1.0 g **E-12** in 150 ml absol. Ether wurden mit 1.5 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Anschließend wurde 5 h trockener Chlorwasserstoff einge-

²⁷⁾ W. C. Antony, J. Org. Chem. **25**, 2049 (1960).

²⁸⁾ S. Trippet und D. M. Walker, J. Chem. Soc. **1959**, 3874.

leitet. Dann wurde i. Vak. eingedampft und in einer Mischung aus Chloroform und Ethanol gelöst. Es wurde mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung versetzt und die Dichte der organischen Phase durch Zugabe von Chloroform oder Alkohol der wäßrigen angeglichen. Man erhitzte 5 h unter Rückfluß, trennte anschließend die organische Phase ab, engte i. Vak. ein, nahm das Reaktionsprodukt in Ether auf und trocknete über Natriumsulfat. Das Reaktionsprodukt wurde durch Chromatographie mit Benzin/Benzol/Essigester (2 : 1 : 1) an Kieselgel (Korngröße < 0.08 mm) gereinigt. Ausb. 0.35 g (35%). Schmp. 92–94°C (gelbe Kristalle aus Benzin/Benzol). R_F 0.7 (Ehrlich-Reaktion gelb).

IR (KBr): 3090; 2920; 1612 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 3.05 (t, CH_2), 4.26 (t, CH_2), 6.0 (m, CH), 6.29 (s, CH), 6.60 (m, CH), 6.86 (m, CH), 7.29 (m, C_6H_5). – MS: m/e 223 M^+ (100%); 195 (100); 194 (100); 165 (79); 104 (87).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$ (223.3) Ber. C 80.69 H 5.87 N 6.27 Gef. C 80.73 H 5.94 N 6.02

4,5-Dihydro-6-phenyl-3-trityl-3a-azaazulen-8-on (**14**): 0.10 g **13** in 10 ml getrocknetem Methylchlorid wurden mit 0.30 g Tritylperchlorat 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, die erkaltete Lösung mit überschüssigem Triethylamin versetzt und erneut 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen wurde in wenig Benzol aufgenommen und mit Benzol/Ether/Petrolether (8 : 1 : 1) an Kieselgel (Korngröße < 0.08 mm) chromatographiert. Ausb. 0.11 g (53%). R_F 0.55 (Ehrlich-Reaktion gelb).

IR (KBr): 3045; 3010; 2910; 1618 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 3.12 (t, CH_2), 4.26 (t, CH_2), 6.46 (m, CH), 6.53 (s, CH), 6.98 (d, CH), 7.15–7.28 (m, C_6H_5), 7.32–7.44 (m, C_6H_5). – MS: m/e 466 M^+ (81%); 465 (100); 437 (10); 389 (100); 388 (100); 360 (18).

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NO}$ (465.6) Ber. C 87.71 H 5.85 N 3.01 Gef. C 87.70 H 5.62 N 2.92

(4-Dimethylamino-1,3-butadienyl)-(2-pyrrolyl)-keton (**16**): 10.9 g 2-Acetylpyrrol²⁷⁾, 26.4 g 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-1-propen-perchlorat²⁹⁾ und 110 ml einer 2 M NaOCH_3 -Lösung wurden 48 h unter Rückfluß erhitzt. Das bei der Reaktion gebildete Dimethylamin leitete man durch einen Stickstoffstrom in eine HCl-Vorlage und titrierte es anschließend. Dann wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit etwa 100 ml Wasser versetzt, zweimal mit 75 ml Chloroform ausgeschüttelt und i. Vak. eingedampft. Ausb. 16.6 g (79%), Schmp. 171–173°C (aus Isopropylalkohol). R_F 0.50 (Benzol/Essigester/Ethanol = 2 : 3 : 1).

IR (KBr): 3220; 1620; 1510 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 2.85 (s, 6, CH_3), 5.25 (t, 1, J = 12.0 Hz, olefin. H), 6.10 (m, 1, arom. H), 6.33 (d, 1, J = 14.0 Hz, olefin. H), 6.80 (m, 1, arom. H), 6.92 (m, 1, arom. H), 7.06 (d, 1, J = 12.0 Hz, arom. H), 11.50 (br s, 1, NH). – MS: m/e 190 M^+ (100%); 146 (67); 96 (25).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (190.2) Ber. C 69.44 H 7.42 N 14.73 Gef. C 69.38 H 7.45 N 14.61

3a-Azaazulen-8-on (**3**): 5.0 g **16** wurden bei etwa 120°C und 0.1 Torr in ein Thermolyserohr von 400°C sublimiert. Das Reaktionsprodukt schied sich in einem anschließenden Kugelrohr ab und kristallisierte teilweise. Es wurde mit Benzol/Essigester (1 : 1) an grobem Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden 0.50 g **16** zurückerhalten. Ausb. 0.53 g (14%). Schmp. 106–107°C (aus Essigester/Benzin). R_F 0.55.

IR (KBr): 1650; 1585; 1535 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.78 (dd, 1, J = 8.0 und 9.5 Hz, 7-Ring-H), 6.5 (d, 1, J = 12.0 Hz, 7-Ring-H), 6.55 (dd, 1, J = 4.5 und 2.75 Hz, 5-Ring-H), 6.75 (dd, 1, J = 8.0 und 12.0 Hz, 7-Ring-H), 7.18 (dd, 1, J = 4.5 und 2.0 Hz, 5-Ring-H), 7.5 (m, 2, 5-Ring-H und 7-Ring-H). – MS: m/e 145 M^+ (100%); 117 (49.5); 90 (33.0). – UV (Ethanol): λ_{max} = 234 ($\lg \epsilon$ = 4.31), 261 (4.34), 310 (3.77).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ (145.2) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.20 H 4.88 N 9.66

²⁹⁾ C. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. **97**, 3331 (1964).

2-[[3-Dimethylamino)phenyl]pyrrol (**17**): 4.8 g 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-1-buten-perchlorat²⁸⁾ und 2.4 g 2-Acetylpyrrol²⁶⁾ wurden in 22 ml 1 M Methanolat-Lösung 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Gereinigt wurde durch Chromatographie an grobem Kieselgel mit Benzol/Essigester (1:1). Ausb. 2.7 g (73%). Schmp. 85–88°C (aus Essigester/Benzin), R_F 0.83.

IR (KBr): 3360 (s, NH); 3100 (m, CH); 1600 (m, C=C) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.95 (s, 6, CH_3), 6.1–7.2 (br m, 7, arom. H), 8.2 (br s, 1, NH). – MS: m/e 186 M^+ (100%); 143 (24.4); 115 (27.3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (186.3) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.35 H 7.60 N 14.86

Umsetzung von Fluorazon (**5a**) mit (Cyanmethylen)triphenylphosphoran: 0.90 g **5a**³⁾ wurden mit 3.06 g des Phosphorans unter Stickstoff in einer abgeschlossenen Ampulle 1 h auf 150°C erhitzt. Die Abtrennung des Gemisches gelang an grobem Kieselgel mit Benzol/Essigester/Benzin (1:1:1). Anschließend konnten die Isomeren mit n-Hexan/Aceton (10:1) an Kieselgel (Korngröße < 0.08 mm) getrennt werden.

Z-**5b**: Ausb. 0.47 g (41%). Schmp. 109°C (aus Essigester/Petrolether). R_F 0.43. – IR (KBr): 3120; 2200; 1620, 1605; 1475 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.58 (s, 1, olefin. H), 6.24 (dd, 1, J = 3.8 und 2.7 Hz, 5-Ring-H), 6.49 (dd, 1, J = 3.8 und 0.9 Hz, 5-Ring-H), 7.0 (dd, J = 0.9 und 2.7 Hz, 5-Ring-H), 6.9–7.4 (m, arom. H), 8.15–8.25 (m, 1, arom. H). – MS: m/e 192 M^+ (100%); 164 (17.1); 138 (8.1).

E-**5b**: Ausb. 0.45 g (40%). Schmp. 130–132°C (aus Essigester/Petrolether). R_F 0.37. – IR (KBr): 3100, 3060; 2200; 1610; 1475 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.50 (s, 1, olefin. H), 6.33 (dd, 1, J = 3.8 und 2.8 Hz, 5-Ring-H), 6.92 (dd, 1, J = 3.8 und 1.0 Hz, 5-Ring-H), 7.03 (dd, J = 2.8 und 1.0 Hz, 5-Ring-H), 6.9–7.5 (m, arom. H). – MS: m/e 192 M^+ (100%); 164 (17.1); 138 (8.1).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2$ (192.2) Ber. C 81.23 H 4.20 N 14.58 Z-**5b**: Gef. C 81.28 H 4.23 N 14.75

E-**5b**: Gef. C 81.04 H 4.18 N 14.50

NMR-Messungen

Vorbereitung der Probe: 40 mg der zu untersuchenden Substanz wurden in 0.6 ml Lösungsmittel gelöst und durch eine Fritte in das NMR-Röhrchen filtriert. Die Lösung wurde mehrfach in flüssiger Luft ausgefroren, evakuiert und mit nachgereinigtem Stickstoff oder Argon wieder begast, um mögliche Störungen durch Sauerstoff auszuschalten. Anschließend wurde das Röhrchen mit einer dichten Kappe verschlossen oder abgeschmolzen.

Die Herstellung der Lösungen in Fluorsulfonsäure erforderte besondere Maßnahmen¹⁵⁾. Diese wurden bereits früher beschrieben²⁰⁾.

Aufnahme der NMR-Spektren: Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem Varian-Spektrometer HA 100 mit einer Spinnergeschwindigkeit von etwa 30 Hz aufgenommen. Die Sendestärke war um etwa 25% gegenüber üblichen Werten herabgesetzt. Die Spektren wurden in verschiedenen Bereichen (50, 100 oder 250 Hz) aufgenommen. Die sweeptime betrug 500, 1000 oder 2500 s. Gleichzeitig mit der Aufnahme der Spektren wurden die Frequenzen relativ zum Locksignal mit einem Frequenzzähler gemessen und im Spektrum vermerkt. Als innerer Standard diente normalerweise TMS, bei den Messungen in Fluorsulfonsäure entweder Aceton (δ = 3.09)²⁰⁾ oder Methylchlorid (δ = 5.30). Bei Messungen in Acetonitril und Nitromethan (δ = 1.96 bzw. 4.25) wurde das Lösungsmittel als Standard verwendet.

Auswertung der Spektren: Die Spektren wurden zunächst „groß“ analysiert. Aus den so gefundenen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen wurde mit Hilfe der Com-

puterprogramme LAOCOON III oder NMRT/NMREN¹⁴⁾ ein theoretisches Spektrum erzeugt. Die Zuordnung der einzelnen Linien erfolgte mit einer Genauigkeit von etwa ± 0.05 Hz. Abgelesen wurden die Linien bei den weitgedehnten Spektren (50 Hz = 50 cm) direkt, bei den weniger gespreizten Spektren (250 Hz = 50 cm) jedoch mit Hilfe einer 8fach vergrößernden Lupe. Die nachfolgende Iteration mit Hilfe des Computerprogrammes wurde bis zu einem „RMS ERROR“ von < 0.05 durchgeführt, was einem Fehler von maximal 0.1 Hz entsprechen soll³⁰⁾.

Die Messungen in Fluorsulfonsäure bei tiefen Temperaturen ergaben wegen der Viskosität der Lösung breite Signale, so daß der Fehler höher angesetzt werden muß (etwa 0.2 Hz). In diesen Fällen fehlt bei der Angabe der Kopplungskonstanten die zweite Nachkommastelle (**1b** und **1c**). **1a** wurde zunächst bei -40°C vermessen und anschließend auf 30°C erwärmt. Nun traten scharfe Signale auf, die eine verbesserte Auswertung ermöglichten. Gleichzeitig wurden neue Signale beobachtet, die auf eine Sulfonierung deuten.

³⁰⁾ D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.* **7**, 520 (1975).