

can be formed which presumably undergoes rapid dimerization to a kinetically stable violet iron(II)-tetrazane chelate.

A comparison between the rates of oxidation of hydrazine and 1-hydrazino-phthalazine by Fe^{3+} is made: the reaction with the latter base is about 500 times faster.

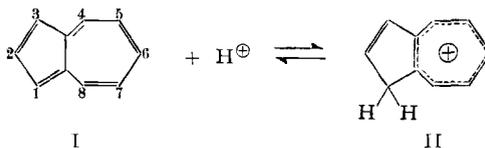
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

233. Die Protonierung des 1-Nitro-azulens

von Doris Meuche und E. Heilbronner

(26. VII. 62)

Azulen (I) und alkylsubstituierte Azulene werden in Medien hoher Protonenaktivität in Stellung 1 (bzw. 3) unter Ausbildung des Azulonium Kations (II)¹⁾ protoniert. Die auf Grund der Theorie für letzteres zu erwartende Struktur II^{1b)} wird durch folgende Messungen eindeutig bestätigt: UV.-Spektren von II und seinen Alkylderivaten^{1a)1c)2)}, sowie seiner Benzologen²⁾, Protonenresonanz-Spektren³⁾, Leitfähigkeitsmessungen^{1a)}, Messung des Säure-Basen-Gleichgewichtes $\text{I} + \text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons \text{II}^4)$, Verlauf der Deuterierung von I in sauren Medien^{3a)5)} und Verlauf der elektrophilen Substitutionsreaktionen am Azulen⁶⁾.



Trägt das Azulen in Stellung 1 (bzw. 3) eine funktionelle Gruppe Y basischen Charakters, dann besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass in sauren Medien mehrere konjugate Säuren mit der Base im Gleichgewicht stehen. So bilden sich beispielsweise aus dem 1-Amino-azulen III(NH_2)⁷⁾ und dem 1-Phenylazo-azulen III($\text{N}=\text{N}-\Phi$)⁸⁾

¹⁾ a) PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* **35**, 1036 (1952); b) E. HEILBRONNER & M. SIMONETTA, *Helv.* **35**, 1049 (1952); c) L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

²⁾ W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, (1962) im Druck.

³⁾ a) H. M. FREY, *J. chem. Physics* **25**, 600 (1956); b) S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 997 (1960); c) DORIS MEUCHE, D. H. REID, B. B. MOLLOY & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Arbeiten.

⁴⁾ PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* **32**, 574 (1949); A. WASSERMANN, *J. chem. Soc.* **1955**, 585; W. SIMON, G. NAVILLE, H. SULSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **39**, 1107 (1956).

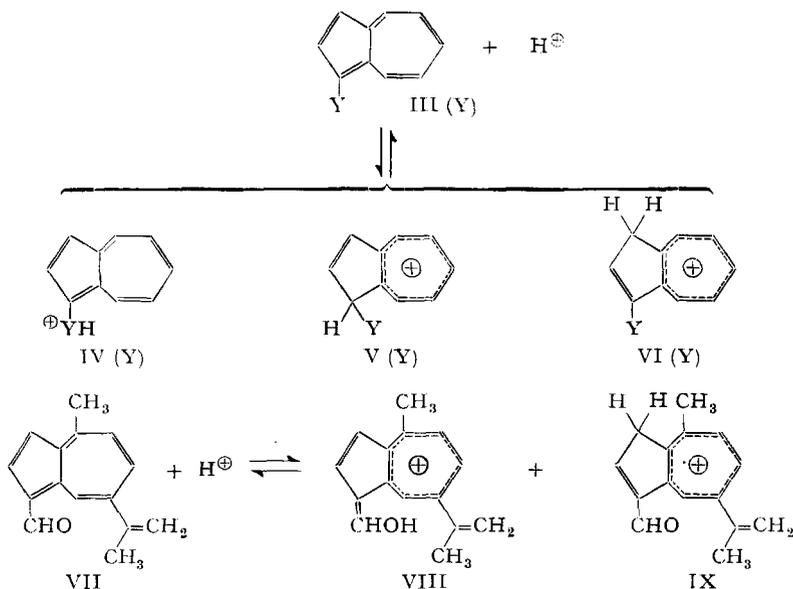
⁵⁾ Siehe 3a), sowie: A. BAUDER & HS. H. GÜNTHARD, *Helv.* **41**, 889 (1958).

⁶⁾ a) A. G. ANDERSON JR. & J. A. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3824 (1950); b) A. G. ANDERSON JR. & J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *ibid.* **75**, 4980 (1953); c) vgl.: W. KELLER-SCHIERLEIN & E. HEILBRONNER, *Pathways to Azulenes, in Non-benzenoid Aromatic Compounds* (D. GINSBURG, Edit.), New York/London 1959.

⁷⁾ J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1492 (1958).

⁸⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444, 1463 (1958); A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, 1909 (1959).

die konjugaten Säuren IV(NH₂) bzw. IV(N=N-Φ). Hingegen erhält man aus der Guajazulen-3-sulfosäure (1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen-3-sulfosäure) in Trifluoressigsäure ein der Struktur V entsprechendes Kation⁹⁾, d. h. mit dem zusätzlichen Proton in Stellung 3. Schliesslich ist bekannt, dass Azulen-1-aldehyde (z. B. das Lactaroviolin VII) vor allem unter Ausbildung von Kationen des Typs VIII mit mässig starken Säuren reagieren¹⁰⁾. Dass vielleicht auch die IX entsprechenden Kationen – wenn auch nur in untergeordneter Masse (< 1%) – auftreten, kann den Protonenresonanz-Spektren von Azulenaldehyden, gelöst in deuterierter Trifluoressigsäure, entnommen werden¹¹⁾.



Von LONG & SCHULZE¹²⁾ ist das Säure-Basen-Gleichgewicht I + H⁺ ⇌ II, sowie dasjenige zwischen 1-Nitro-azulen (X)^{6b)}¹³⁾ und seiner konjugaten Säure, spektrophotometrisch in wässriger Lösung gemessen worden. Die H₀-Werte, für welche das Indikatorverhältnis $I = C(\text{konjugate Säure})/C(\text{Base})$ den Wert $I = 1$ annimmt, betragen für Azulen H₀ = -0,92, für 1-Nitro-azulen H₀ = -4,68. Als Struktur der konjugaten Säure des 1-Nitro-azulens wurde Formel XI, d. h. die Protonierung am Kohlenstoffatom in Stellung 3, vorgeschlagen. Aus den Protonenresonanz-Spektren kann hingegen gefolgert werden, dass die Protonierung des 1-Nitro-azulens vorwiegend am Sauerstoff der Nitrogruppe unter Bildung des Kations XII stattfindet und dass das isomere Kation XI, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringer Menge mit XII im Gleichgewicht steht.

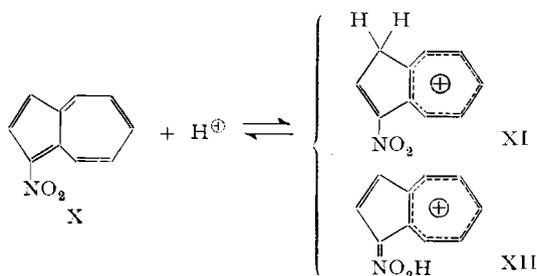
⁹⁾ W. MEIER, DORIS MEUCHE, TH. PETRZILKA & E. HEILBRONNER, Helv. (in Vorbereitung).

¹⁰⁾ E. HEILBRONNER & R. W. SCHMID, Helv. 37, 2018 (1954).

¹¹⁾ DORIS MEUCHE, D. DREYER & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Resultate.

¹²⁾ F. A. LONG & J. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 83, 3340 (1961).

¹³⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & G. SCHEIBLI, Dissertation G. SCHEIBLI, Eidg. Technische Hochschule, Zürich 1952, Promotionsnummer 2134.



Die chemische Verschiebung der Ringprotonen, relativ zu Tetramethylsilan (intern), von X, gelöst in verschiedenen neutralen und sauren Lösungsmitteln, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt¹⁴⁾.

*Chemische Verschiebung der Protonen des 1-Nitro-azulens (X) und des 1-Nitro-azulenium-Kations (XII).
δ-Werte in ppm relativ zu Tetramethylsilan (intern).*

Lösungsmittel	H ₃	H ₂	H ₄	H ₈	H _{5,6,7}	H _{4,5,6,7}
Deuteriochloroform	7,36	8,43	8,53	9,71	(7,85)*	
Deuterodimethylsulfoxid	7,38	8,41	8,80	9,60	(8,10)*	
Schwefeldioxid (flüssig)	7,24	8,35	8,63	9,67	(7,98)*	
Trifluoressigsäure (4,5 Mol-Proz. Wasser)	7,23	8,34	8,61	9,66	(8,07)*	
Trifluoressigsäure/konz. Schwefelsäure (9:1)	7,58	8,33		9,88		(8,77)*
*) Diese δ-Werte entsprechen dem Zentrum der betreffenden Signale (vgl. Fig. 1 a und 1 b).						

Das Spektrum von X in Deuteriochloroform (Fig. 1 a) zeigt ein den Protonen H₂ und H₃¹⁵⁾ zugeordnetes AX-System mit Signalen kleiner Linienbreite. Die Kopplungskonstante von 5,0 Hz ist für die Fünfringprotonen des Azulens (4,0 Hz) kennzeichnend. Die chemische Verschiebung des H₃ in X (7,36 ppm) entspricht derjenigen von H₁ und H₃ des unsubstituierten Azulens (I) (7,27 ppm), während die Resonanzfrequenz von H₂ in X um ca. 0,6 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Diese Verschiebung wird einerseits dem «Deshielding»-Einfluss der Nitrogruppe, andererseits ihrem induktiven und mesomeren Effekt zugeschrieben. Im Azulen (I) beträgt die Kopplung der Protonen H₄ und H₈ mit H₅ bzw. H₇ 10 Hz, diejenige mit H₆ nur 2 bis 2,5 Hz. Die Zuordnung der Signale niedrigster Feldstärke (8,22 ppm) zu H₄ und H₈ in der Verbindung I wurde anhand der berechneten π-Elektronendichten (SCF-MO) und unter Berücksichtigung des Ringstromes vorgenommen¹⁶⁾. Im Spektrum von X

¹⁴⁾ Die Protonenresonanz-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer, an nicht entgastem 0,25M Lösungen mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Geeicht wurde mit einer Tetrachlorkohlenstofflösung von 2% Benzol und 1% Tetramethylsilan (436 Hz). Die Messgenauigkeit betrug ± 1 Hz. Die Kopplungskonstanten wurden auf ± 0,25 Hz genau bestimmt.

¹⁵⁾ Fettgedruckte untere Indices bedeuten die Stellung des Protons am Azulen Kern.

¹⁶⁾ J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York/Toronto/London 1959; H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, Tetrahedron Letters 74, 468 (1961); J. chem. Physics 35, 731 (1961).

findet man Signale mit einer Aufspaltung von 10 und 2,5 Hz bei 8,53 und 9,71 ppm, die H_4 bzw. H_8 zugeschrieben werden. Die Verschiebung um 0,3 ppm nach tieferer Feldstärke der H_4 -Signale in X gegenüber I deutet auf die stark polare Struktur von X hin¹⁷). Die ausserordentlich tiefe Resonanzfrequenz von H_8 in X (1,50 ppm

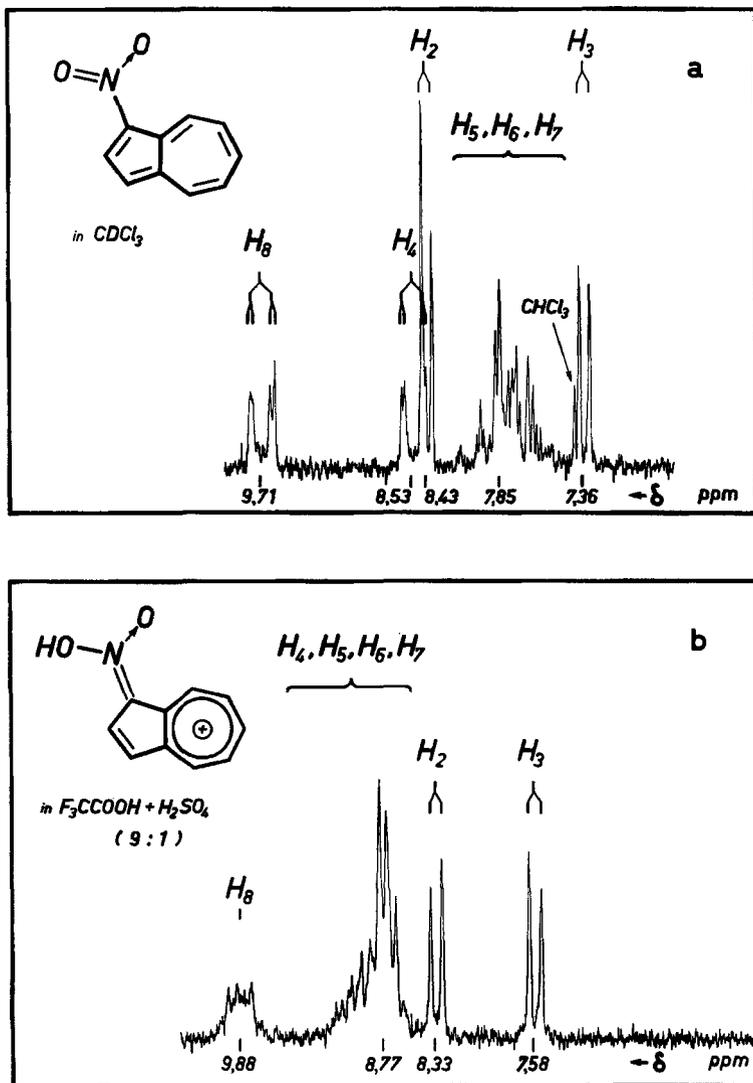


Fig. 1. Protonenresonanz-Spektren des 1-Nitro-azulens

a) in Deuteriochloroform

b) in Trifluoressigsäure/konz. Schwefelsäure (9:1). Die eingezeichnete Stellung des Protons an der Nitrogruppe ist willkürlich.

¹⁷⁾ Thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmungen an ca. 0,1M Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff bei 31° zeigen, dass X nicht assoziiert vorliegt. Vgl. W. SIMON & C. TOMLINSON, *Chimia* 14, 301 (1960).

tiefer als in I) ist eine Folge des zusätzlichen «Deshielding»-Einflusses der *peri*-ständigen Nitrogruppe, der in Anbetracht des geringen Abstandes zwischen dem Kern H_8 und der Nitrogruppe besonders gross ausfällt. Die Protonen H_5 , H_6 und H_7 geben ein ABC-System. Die Lage des stärksten Signals wird als grobe Näherung der mittleren chemischen Verschiebung der drei Protonen betrachtet. Ihr Wert in X liegt relativ zu dem in I um ca. 0,5 ppm bei tieferem Feld. Messungen in Dimethylsulfoxid (DK \approx 35) und flüssigem Schwefeldioxid (DK \approx 14) ergeben, dass besonders die chemische Verschiebung der Siebenringprotonen H_4 , H_5 , H_6 und H_7 eine aussergewöhnlich grosse Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen, wie man es für die leicht polarisierbare Molekel X erwarten würde.

In Fig. 1b ist das Spektrum von X, gelöst in einem Gemisch von Trifluoressigsäure und konz. Schwefelsäure (Verhältnis 9:1), dargestellt¹⁸⁾. In diesem Lösungsmittelsystem liegt das Gleichgewicht $X + H^{\oplus} \rightleftharpoons XI, XII$ völlig auf der Seite der konjugaten Säure(n), wie aus den spektrophotometrischen Untersuchungen hervorgeht¹⁹⁾. Im Protonenresonanz-Spektrum der konjugaten Säure(n) von X beobachtet man immer noch das AX-System von H_2 und H_3 mit der typischen Kopplung der Azulen-Fünfringprotonen (4 bis 5 Hz). Das Integral entspricht genau zwei Protonen. Dies und die völlige Abwesenheit eines Methylsignals beweisen, dass das 1-Nitroazulen (X) nicht wie Azulen (I) und seine Alkylderivate in Stellung 3 (bzw. 1) protoniert wird, sondern analog den Azulenaldehyden an der funktionellen Gruppe. Der konjugaten Säure von X kommt demzufolge die Formel XII zu.

Die chemische Verschiebung von H_8 in XII bleibt gegenüber derjenigen in X relativ unverändert, während die Signale der übrigen Siebenringprotonen H_4 (?), H_5 , H_6 , H_7 nach tieferem Feld gerückt sind (mittlerer Wert in XII 8,77 ppm, in X 7,85 ppm). Es entspricht dies der Verschiebung, die beim Übergang I \rightarrow II für Signale der Siebenringprotonen beobachtet wird.

Löst man X in Trifluoressigsäure, so liegt das Gleichgewicht $X + H^{\oplus} \rightleftharpoons XII$ bei den Konzentrationsverhältnissen, wie sie in der Protonenresonanz-Spektroskopie zur Anwendung gelangen (ca. 0,25 M), fast völlig auf der Seite der freien Base X. Die Spektren sind jenen in flüssigem Schwefeldioxid analog, d. h. dass die relativ zu den Lösungen in Deuteriochloroform beobachtbaren Veränderungen vor allem auf Kosten der erhöhten DK gehen (DK der Trifluoressigsäure = 15, des Schwefeldioxids = 14). Reduziert man die Konzentration an X ungefähr um einen Faktor 10^3 , so verlagert sich das Gleichgewicht in Richtung auf XII, wie sich anhand der UV-Spektren beweisen lässt. Erhöht man den Wassergehalt der Trifluoressigsäure, dann verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Edukts X²⁰⁾.

Die Verbindung X lässt sich in möglichst wasserfreier Trifluoressigsäure mit konz. Schwefelsäure titrieren. Die Lage des Gleichgewichtes $X + H^{\oplus} \rightleftharpoons XII$ kann

¹⁸⁾ In Gemischen mit einem grösseren Gehalt an Schwefelsäure ändert sich das Spektrum nicht mehr. Hingegen ist X in solchen Systemen nicht mehr stabil (wahrscheinlich Sulfurierung in Stellung 3). Aus den von uns hier verwendeten Gemischen lässt sich nach der Neutralisation das unveränderte 1-Nitroazulen wieder zurückgewinnen.

¹⁹⁾ F. A. LONG & J. SCHULZE, persönliche Mitteilung.

²⁰⁾ Eine geringe Änderung des Wassergehaltes der weitgehend wasserfreien Trifluoressigsäure hat einen entscheidenden Einfluss auf die Lage solcher Gleichgewichte: S. BRÜCKENSTEIN, *Rec. chem. Progr.* 18, 163 (1957); DOROTHÉE WEGMANN & W. SIMON, *Helv.* 45, 962 (1962); DOROTHÉE WEGMANN, J. P. ESCARFAIL & W. SIMON, *Helv.* 45, 826 (1962).

mittels der Resonanzfrequenz der Signale von H_2 , H_3 und H_5 , H_6 , H_7 verfolgt werden, da der Austausch des an die Nitrogruppe gebundenen Protons mit jenen der Umgebung rasch vor sich geht. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung

$$\delta_{\text{beob.}} = \delta_X \cdot \kappa_X + \delta_{XII} \cdot \kappa_{XII}$$

(κ = relativer Anteil, $\kappa_X + \kappa_{XII} = 1$) gegen das Verhältnis der Konzentrationen

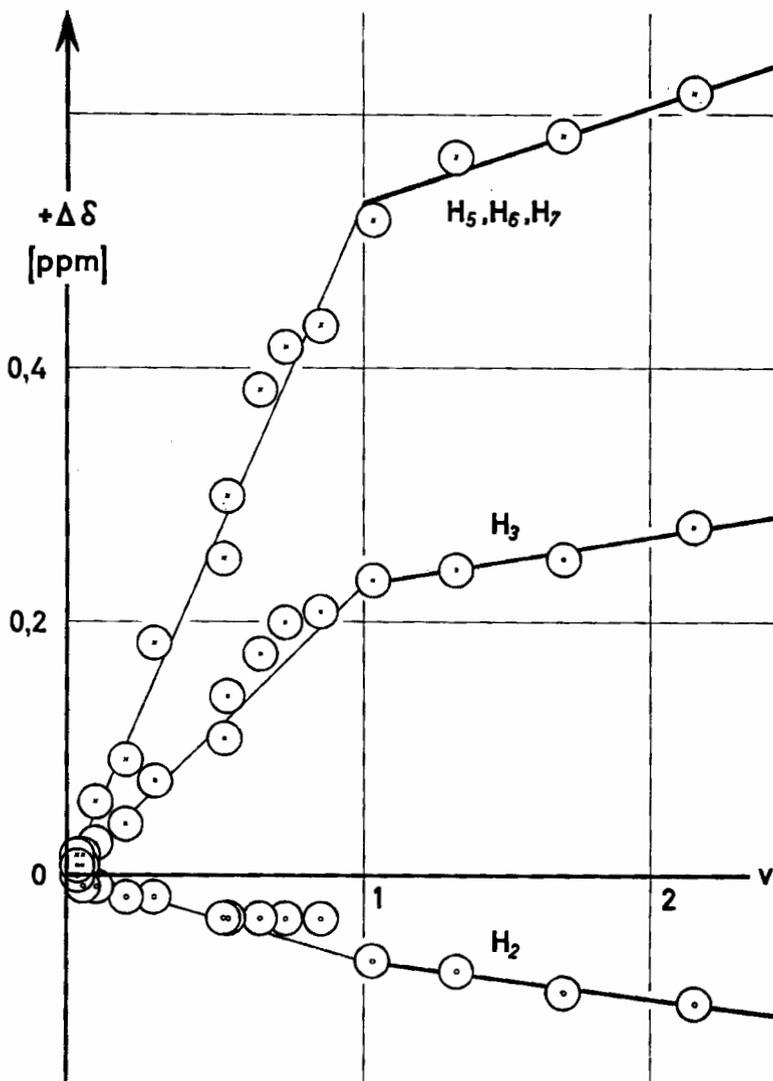


Fig. 2. «Titrationkurve» des 1-Nitro-azulens.

Lösungsmittel: Trifluoressigsäure. Titrationsflüssigkeit: konz. Schwefelsäure. $v = c_{\text{konz. Schwefelsäure}} / c_{\text{Anfangskonzentration an X}}$, $\Delta\delta$ = relative chemische Verschiebung gegenüber der Messung in reiner Trifluoressigsäure.

$c_{\text{Schwefelsäure}}/c_{\text{Anfangskonz. von X}}$ aufgetragen²¹⁾. Der Knick, der nach dem Zusatz von einem Äquivalent Schwefelsäure auftritt, zeigt, dass es sich hier um eine eigentliche Titration und nicht um einen Lösungsmittelleffekt handelt. Diese Messung bestätigt

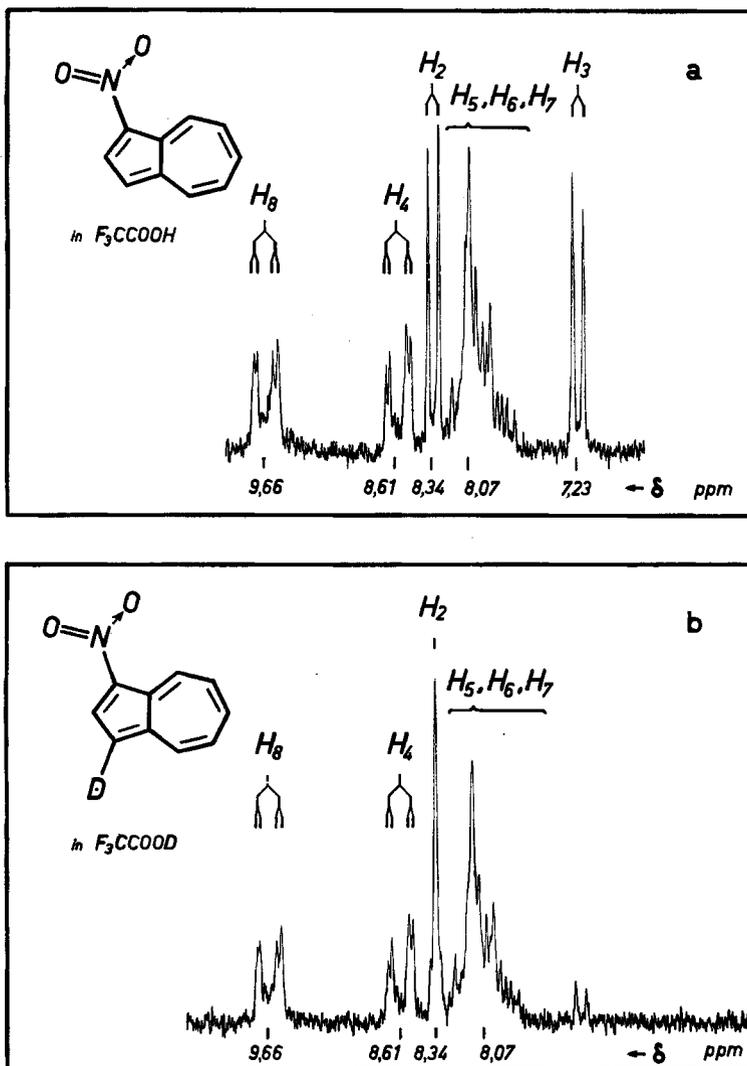


Fig. 3. Protonenresonanz-Spektren des 1-Nitro-azulens

a) in Trifluoressigsäure

b) in Deuterotrifluoressigsäure mit ca. 10% Trifluoressigsäure.

²¹⁾ Zu 0,4 ml Lösung von 12 mg X in Trifluoressigsäure (1,0 Mol-% Wasser) wurde direkt im Messröhrchen schrittweise konz. Schwefelsäure (auf 0,01 mg genau abgewogen) aus Teflonkapillaren (Innendurchmesser 0,36 mm) gegeben. Die Verschiebung der Resonanzstellen der Ringprotonen wurde relativ zu ihrer Lage in Trifluoressigsäure gemessen. Die Steilheit der Kurven nach dem Knickpunkt ist umso geringer, je kleiner der Wassergehalt der Lösung ist. (Wir danken Herrn A. AEBI für seine Mithilfe bei den Messungen.)

ferner, dass das in Fig. 1 b wiedergegebene Spektrum in Anbetracht des Überschusses an Schwefelsäure der konjugaten Säure XII entspricht.

Die Frage, ob auch das Kation XI in geringer, durch das Protonenresonanz-Spektrum nicht erfassbarer Konzentration in stark sauren Lösungsmitteln vorliegt, kann nicht eindeutig entschieden werden. In deuterierter Trifluoressigsäure (Fig. 3) fehlen die H_3 -Signale von X, während das in Fig. 1 a dem H_2 zugeordnete Dublett praktisch zu einem Singulett zusammenfällt. Dies bedeutet, dass das in Stellung 3 stehende Proton rasch ausgetauscht wird. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass XI im Sinne eines energetisch günstig liegenden Zwischenproduktes in geringer Menge auftreten kann, wenn man in Analogie zum Verhalten der Protonenkomplexe anderer Kohlenwasserstoffe dem Teilchen XI ein Energieminimum zuschreibt²²⁾.

DORIS MEUCHE dankt der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE für die Unterstützung dieser Arbeit. – Herrn Prof. F. A. LONG und Herrn Dr. J. SCHULZE (Cornell University, Ithaca, N.Y.) danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für eine rege Diskussion der damit verbundenen Probleme.

SUMMARY

It is shown that the conjugate acid formed by protonation of 1-nitro-azulene carries the acidic proton on the nitro group rather than on the carbon atom in position 3.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

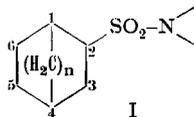
²²⁾ J. P. COLPA, C. MACLEAN & E. L. MACKOR, *Tetrahedron*, im Druck.

234. Über bicyclische Sulfonamide

von H. U. Daeniker und J. Druey

(16. VIII. 62)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die biologische Wirksamkeit von Sulfonamiden haben wir uns für bicyclische Verbindungen vom Typus I interessiert.



In der vorliegenden Arbeit wollen wir über die Herstellung von in Stellung 2 durch eine Sulfonamidgruppierung substituierten Verbindungen der Bicyclo [2, 2, 1]heptan-, der Bicyclo[2, 2, 2]octan- und der 5, 6; 7, 8-Dibenzo-bicyclo[2, 2, 2]octan-Reihe berichten¹⁾.

Zum Aufbau solcher Ringsysteme dient vor allem die DIELS-ALDER-Reaktion. Die direkte Herstellung von I durch Umsatz eines α, β -ungesättigten Sulfonsäureamides mit einem cyclischen

¹⁾ Siehe auch Patentanmeldung der CIBA AG., Basel; Schweiz. Priorität vom 25. 5. 1960; z. B. Belg. Patente 604144 & 604145 (1961).