

hydroxyornithine, 2 mols. serine, and 1 mol. glycine, with unknown, but identical amino-acid sequence. The δ -nitrogen atoms of the ornithine residues are linked with carboxylic acid residues to hydroxamate groups which form stable complexes with 3-valent iron. The carboxylic acid residues are: *cis*-5-hydroxy-3-methyl-2-pentenoic acid in ferrirhodine, its *trans* isomer in ferrirubine, and *trans*- β -methylglutaconic acid in ferrichrome A.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

217. Über die Struktur der Guaj-azulen-sulfosäuren

von W. Meier, Doris Meuche und E. Heilbronner

(6. III. 63)

Im Anschluss an die ersten Berichte über die elektrophile Substitution der Azulene¹⁾ ist die Sulfonierung des Guaj-azulens (1) erstmals von PLATTNER, FÜRST & ZIMMERMANN²⁾ und davon unabhängig von TREIBS & SCHROTH³⁾ beschrieben worden.

Lässt man (1) mit Schwefelsäure in Acetanhydrid reagieren, so erhält man eine Sulfosäure, die von den erstgenannten Autoren mit I bezeichnet wurde. Sie ist mit der Verbindung identisch, die TREIBS & SCHROTH durch Sulfonierung von (1), gelöst in 1,2-Dichloräthan, mit Hilfe des Schwefeltrioxid-Dioxan-Komplexes darstellten und für die sie die Formel (2) vorschlugen. Den Beweis dafür, dass der Sulfosäure I tatsächlich die Struktur (2) zukommt, erbrachten MIYAZAKI, WATANABE, HASHI & UKITA⁴⁾, die (2) mit dem bekannten 3-Chlor-guaj-azulen verknüpften.

Abgesehen von der Sulfosäure I konnten PLATTNER, FÜRST & ZIMMERMANN²⁾ durch Sulfonierung von (1) mit Oleum eine von I (= (2)) verschiedene Sulfosäure II erhalten, deren Struktur mittels der damals zur Verfügung stehenden Methoden nicht aufgeklärt werden konnte.

Neuere Untersuchungen über die Protonierung von Azulen⁵⁾ und über die Spektren von Azulenium-Kationen⁶⁾, sowie der Versuch, unter Verwendung substituierter Azulene eine Aciditätsskala vom HAMMETT-Typ aufzustellen⁷⁾, liessen den Wunsch nach einem Azulenderivat wach werden, das sowohl stark basisch als auch leicht wasserlöslich ist. Diese beiden Bedingungen sollten durch die, drei Alkyl-

¹⁾ PL. A. PLATTNER, Abstracts of Papers, 120th Meeting of the American Chemical Society, New York, September 4, 1951; A. G. ANDERSON JR. & J. A. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 72, 3824 (1950); A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *ibid.* 75, 4980 (1953); W. TREIBS & W. ZIEGENBEIN, Liebigs Ann. Chem. 586, 194 (1954).

²⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. ZIMMERMANN, Promotionsarbeit K. ZIMMERMANN, Eidg. Technische Hochschule, Prom. Nr. 2199, Zürich 1953.

³⁾ W. TREIBS & W. SCHROTH, Liebigs Ann. Chem. 586, 202 (1954).

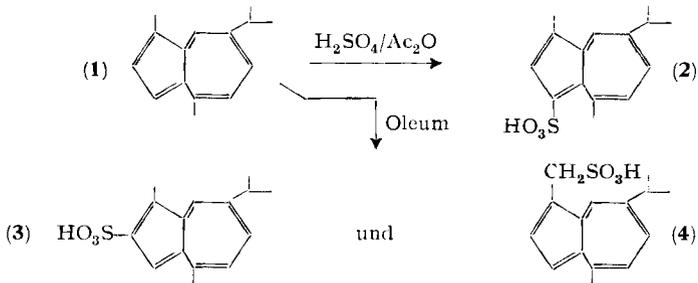
⁴⁾ M. MIYAZAKI, H. WATANABE, M. HASHI & T. UKITA, Pharmaceut. Bull. (Tokyo) 5, 417 (1957).

⁵⁾ a) F. A. LONG & J. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 83, 3340 (1961); b) J. SCHULZE & F. A. LONG, Proc. chem. Soc. 1962, 364; c) DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, Helv. 45, 1965 (1962).

⁶⁾ W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, Helv. 45, 2628 (1962).

⁷⁾ F. A. LONG & J. SCHULZE, persönliche Mitteilung.

substituenten besitzende Guaj-azulen-sulfosäure ideal erfüllt werden. Aus diesem Grund wurde die Arbeit von PLATTNER, FÜRST & ZIMMERMANN²⁾ mit dem Ziel wieder aufgenommen, die Struktur der Säuren I und II zu bestätigen bzw. zu bestimmen.



Die weiter unten für die Säure (2) angegebenen Resultate bestätigen die Schlussfolgerungen, die von TREIBS & SCHROTH³⁾ und von MIYAZAKI, WATANABE, HASHI & UKITA⁴⁾ bezüglich ihrer Struktur gezogen worden waren.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das bei der Sulfonierung von (1) mit Oleum nach den Angaben von PLATTNER, FÜRST & ZIMMERMANN²⁾ erhalten wird, konnten wir zwei Sulfosäuren (3) und (4) isolieren, von denen die erste, d. h. (3), mit der Säure II identisch ist.

Die mit einem Mol Wasser kristallisierenden Kaliumsalze der Säuren (2), (3) und (4) sowie die freien Säuren (3) und (4) sind durchaus stabil. Hingegen erweist sich die freie Säure (2) als labil und spaltet, wie bereits früher beobachtet werden konnte^{2) 3)}, sehr leicht die Sulfogruppe ab. Versuche z. B., ausgehend von wässrigen Lösungen des Kaliumsalzes von (2) unter Verwendung von Ionenaustauschern zu Lösungen der freien Säure zu gelangen, schlugen fehl, indem auf diese Weise anstelle von freiem (2) ausschliesslich (1) erhalten wurde.

Es gelang nicht, durch Sulfonierung von (2) mit Oleum oder von (3) und (4) mittels Schwefelsäure in Acetanhydrid zu einem disulfonierten Guaj-azulen zu gelangen. Neben Spuren von schwerlöslichen, nicht weiter untersuchten Produkten konnte jeweils nur unverändertes Ausgangsmaterial (d. h. (2) bzw. (3) oder (4)) isoliert werden.

Die Infrarotspektren von Verbindungen mit Sulfogruppen und deren Salze zeigen typische, intensive Banden bei 1150–1260, 1010–1080 und 600–700 cm^{-1} ⁸⁾. Diese Banden konnten an den Kaliumsalzen von (2), (3) und (4) (in Kaliumbromid) beobachtet werden: In (2) bei 647, 1055 und 1190 (breit) cm^{-1} , in (3) bei 647, 1075 und 1200 cm^{-1} , in (4) bei 647, 1045 und 1190 (breit) cm^{-1} . An den entsprechenden Stellen zeigt (1) keine Banden vergleichbarer Intensität. Die an den Verbindungen (2) bis (4) im Bereich der Deformationsschwingungen der Methyl- und Isopropylgruppe beobachtbaren Banden stehen zwar mit den vorgeschlagenen Formeln in Übereinstimmung, doch sind sie zu wenig differenziert, um als Hinweise auf die Stellung der Sulfogruppe in der jeweiligen Guaj-azulen-sulfosäure ausgewertet werden zu können.

Den eindeutigen Beweis für die Formeln (2) bis (4), bzw. für diejenigen der konjugaten Säuren (6) bis (8), liefern die Protonenresonanzspektren.

Die Sulfonierung des Guaj-azulens (1) mit Schwefelsäure/Acetanhydrid verläuft in Übereinstimmung mit anderen bisher untersuchten elektrophilen Substi-

⁸⁾ A. D. CROSS, Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, London 1960.

tutionsreaktionen der Azulene⁹⁾ derart, dass ausschliesslich jene Stelle am Azulenkern angegriffen wird (in (1) die Stellung 3), für welche die Atomlokalisierungsenergie A^\ominus ein Minimum ist¹⁰⁾.

In Oleum liegt, entsprechend der extrem hohen Acidität des Mediums, das Guaj-azulen (1) ausschliesslich in Form des Guaj-azulenium-Kations (5) vor. Ausserdem ist die Nucleophilizität des Lösungsmittelsystems so niedrig geworden, dass die Protonen in Stellung 3 des Kations (5) nicht mehr in merklichem Masse ausgetauscht werden.

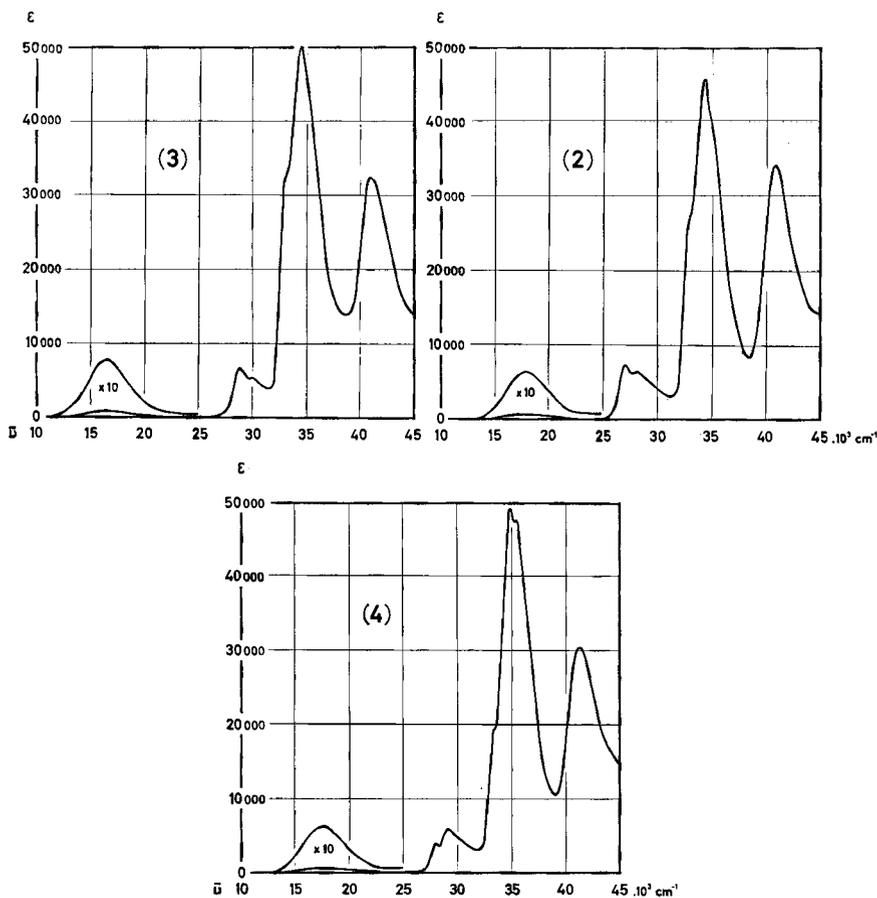
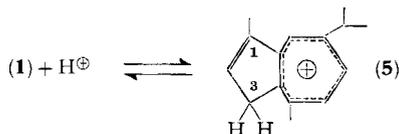


Fig. 1. Absorptionsspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4). Lösungsmittel: Wasser

⁹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von W. KELLER-SCHIERLEIN & E. HEILBRONNER, Pathways to Azulenes, in: Non Benzenoid Aromatic Compounds, D. GINSBURG Edit., New York 1959.

¹⁰⁾ L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, Helv. 35, 2170 (1952).

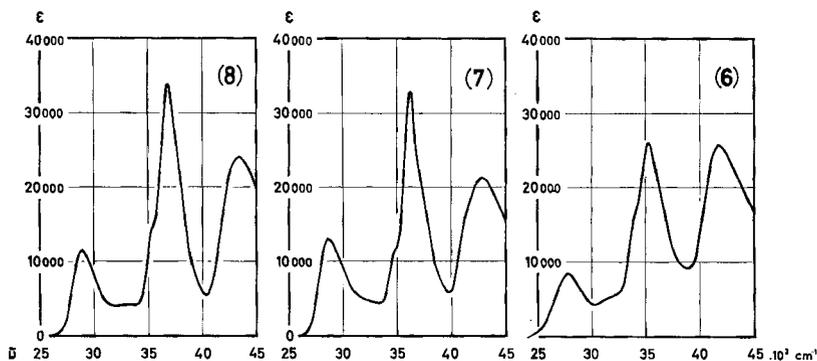


Fig. 2. Absorptionsspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4). Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure. In diesem Lösungsmittel liegen diese Verbindungen in Form der Kationen (6), (7) und (8) vor.

Tabelle 1

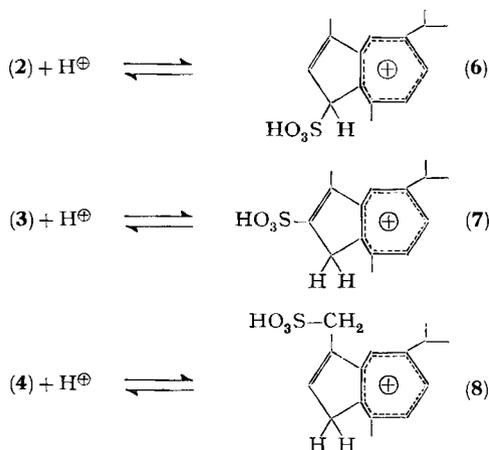
Charakteristische Daten der Elektronenspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4) Kaliumsalze, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln; Wellenlänge in μ , Wellenzahlen in cm^{-1}

Salz von (2),	in Wasser	λ_{max}	565	370	355	305	292	245
		$\tilde{\nu}_{max}$	17 700	27 000	28 200	32 900	34 200	40 800
		ϵ_{max}	640	7 300	6 400	27 000	46 000	34 000
	in 60-proz. Schwefelsäure	λ_{max}	361	284	240			
		$\tilde{\nu}_{max}$	27 700	35 200	41 700			
		ϵ_{max}	8 400	26 000	26 000			
	in Trifluor-essigsäure	λ_{max}	362	285				
		$\tilde{\nu}_{max}$	27 600	35 100				
		ϵ_{max}	7 500	25 000				
Salz von (3),	in Wasser	λ_{max}	600	348	335	303	291	245
		$\tilde{\nu}_{max}$	16 700	28 700	29 900	33 100	34 400	40 800
		ϵ_{max}	780	6 700	5 400	33 000	50 000	33 000
	in 60-proz. Schwefelsäure	λ_{max}	350	277	235			
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 600	36 100	42 600			
		ϵ_{max}	13 000	33 000	21 000			
	in Trifluor-essigsäure	λ_{max}	354	278				
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 200	36 000				
		ϵ_{max}	14 000	34 000				
Salz von (4),	in Wasser	λ_{max}	575	359	344	301	288	243
		$\tilde{\nu}_{max}$	17 400	27 900	29 100	33 300	34 700	41 200
		ϵ_{max}	620	3 900	6 000	20 000	49 000	30 000
	in 60-proz. Schwefelsäure	λ_{max}	348	274	232			
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 700	36 600	43 100			
		ϵ_{max}	11 000	34 000	24 000			
	in Trifluor-essigsäure	λ_{max}	350	274				
		$\tilde{\nu}_{max}$	28 600	36 600				
		ϵ_{max}	12 000	29 000				

Der Angriff durch das neutrale Schwefeltrioxid erfolgt demzufolge an der Stellung 2, welche in (5) die Stelle niedrigster Atomlokalisierungsenergie A^{\ominus} (d. h. für ein einzelnes Elektron) darstellt, sowie an der 1-ständigen Methylgruppe des Kations (5). Die Sulfonierung einer Alkylgruppe an einem aromatischen Kern in Konkurrenz mit der Sulfonierung des Kerns selbst ist unseres Wissens an keinem anderen System beobachtet worden.

a) *Elektronenspektren*. Die Absorptionsspektren der Kaliumsalze von (2), (3) und (4) gelöst in Wasser, in 60-proz. Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure sind in den Fig. 1 und 2, die entsprechenden charakteristischen Daten in der Tab. 1 zusammengefasst worden.

In 60-proz. Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure liegen die Säuren (2), (3) und (4) in Form ihrer konjugaten Säuren (6), (7) und (8), d. h. der entsprechenden Azulenium-Kationen vor. Die Struktur dieser Kationen kann aus den Protonenresonanzspektren abgeleitet werden (siehe weiter unten).



Die spektroskopischen Daten, die anhand der wässrigen Lösungen von (2) und (3) bestimmt wurden, decken sich mit jenen, die von PLATTNER, FÜRST & ZIMMERMANN²⁾ für die Sulfosäuren I und II angegeben worden sind. Vergleicht man Fig. 1 mit dem Spektrum des Guaj-azulens (1) (gelöst in Feinsprit), so zeigt sich, dass der wichtigste Unterschied – abgesehen von Verschiebungen der einzelnen Banden um Beträge der Größenordnung 10 m μ – in einer Glättung der Feinstruktur in den Absorptionskurven der Guaj-azulen-sulfosäuren besteht. Dieser Effekt ist vor allem der hohen Polarität des Lösungsmittels Wasser zuzuschreiben. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren der Fig. 1 erlauben keine eindeutigen Schlüsse auf die Stellung der substituierenden Sulfogruppe. Aufnahmen, die an Lösungen der Kaliumsalze von (2), (3) und (4) in Eisessig gemacht wurden und in denen demzufolge die freien, undissoziierten Säuren vorliegen dürften, weichen nur unwesentlich von denen der Fig. 1 ab.

In 60-proz. Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure liegen, wie aus den Protonenresonanzspektren hervorgeht, die Kationen (6), (7) und (8) vor. Verglichen mit dem Spektrum des Guaj-azulenium-Kations (5) im gleichen Lösungsmittelsystem er-

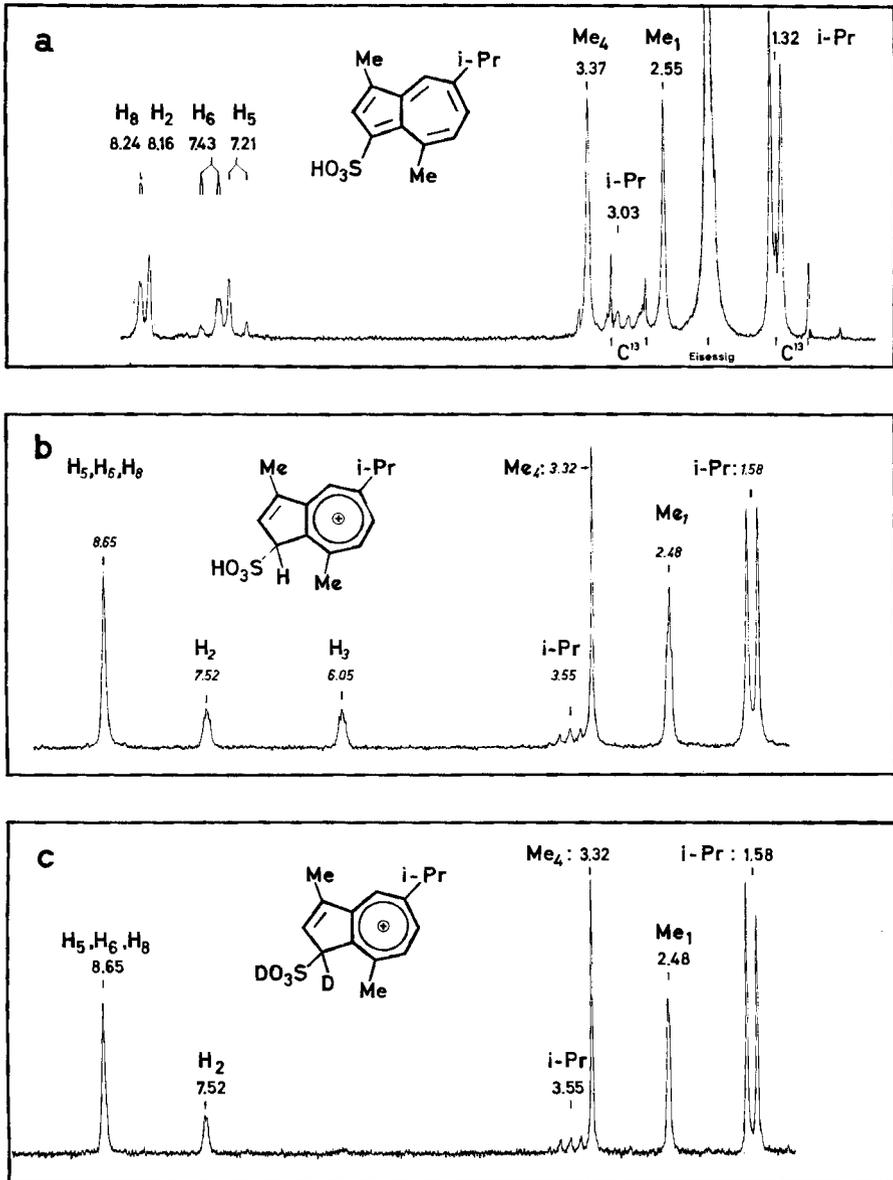


Fig. 3. Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäure (2). Lösungsmittel: a) Eisessig, b) Tri-fluoressigsäure, c) Deutero-trifluoressigsäure.

geben sich auch hier wieder nur geringfügige Unterschiede, auf deren Deutung in anderem Zusammenhang zurückgegriffen werden soll.

Es sei nur erwähnt, dass die Elektronenspektren von (2), (3) und (4) und diejenigen der Kationen (6), (7) und (8) mit den diesen Systemen zugeordneten Formeln übereinstimmen, ohne sie aber beweisen zu können.

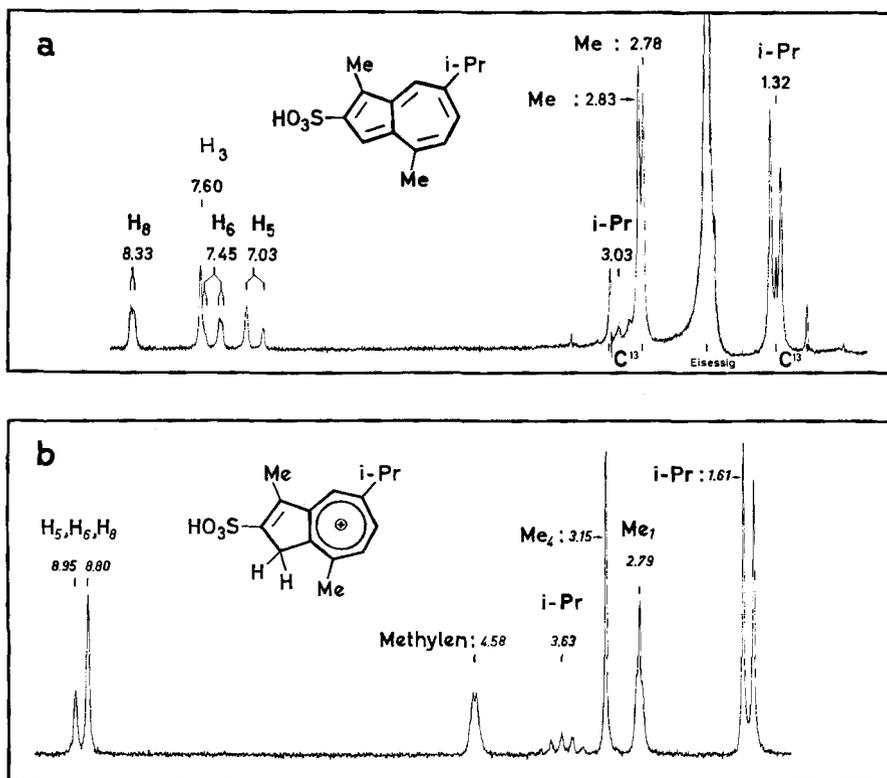


Fig. 4. Protonenresonanzspektren der Guaia-azulen-sulfosäure (3). Lösungsmittel: a) Eisessig, b) Tri-fluoroessigsäure.

Tabelle 2. δ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten der Guaia-azulen-sulfosäuren
Lösungsmittel: Eisessig. Standard: Tetramethylsilan (intern)

Verbindung	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	i-Pr ₇	H ₈
(1)	2,63	7,58	7,20	2,78	6,94	7,38	1,34 3,05	8,20
(2)	2,55	8,16	—	3,37	7,21	7,43	1,32 3,03	8,24
(3)	2,78 ^{b)}	—	7,60	2,83 ^{b)}	7,03	7,45	1,32 3,03	8,33
(4)	4,77 ^{a)}	7,87	7,25	2,83	7,11	7,49	1,37 3,12	8,48

^{a)} Methylengruppe ^{b)} Zuordnung unsicher
 $J_{5,6}$: in (1) 10,5 Hz, in (2), (3) und (4) 11,0 Hz
 $J_{6,8}$: in allen Fällen 2,0 Hz
 $J_{2,3}$: in (1) und (4) 4,0 Hz

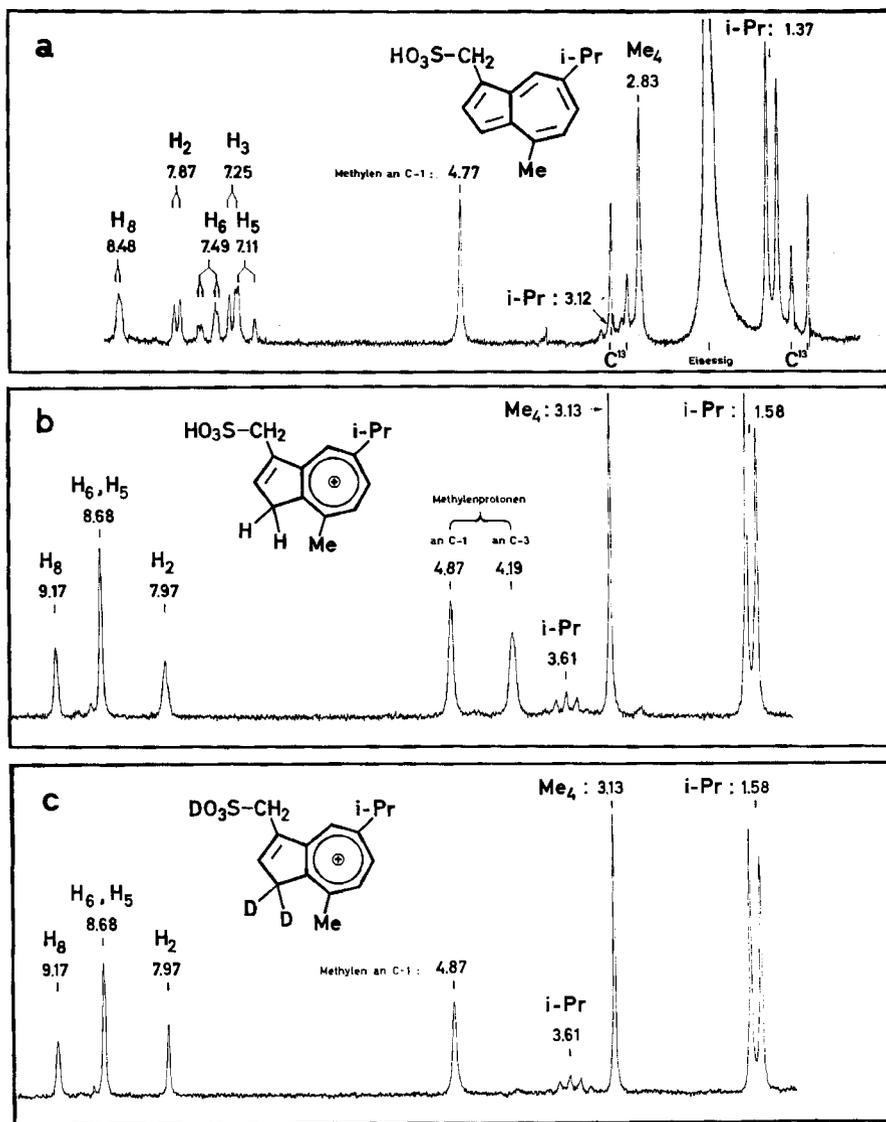


Fig. 5. Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäure (4). Lösungsmittel: a) Eisessig, b) Tri-fluoroessigsäure, c) Deutero-trifluoroessigsäure.

b) Protonenresonanzspektren. Die Protonenresonanzspektren der Guaj-azulen-sulfosäuren (2), (3) und (4), die anhand von Lösungen in Eisessig bestimmt wurden, sind in den Fig. 3a, 4a und 5a dargestellt. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen $\delta^{11)}$ und die Kopplungskonstanten J finden sich in der Tab. 2.

¹¹⁾ Die Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer aufgenommen. Die δ -Werte haben eine Genauigkeit von $\pm 0,02$ ppm, die Kopplungskonstanten im allgemeinen eine solche von $\pm 0,15$ Hz.

Die *ABX*-Spektren der Siebenring-Protonen H_5 , H_6 und H_8 ¹²⁾ der Säuren (2), (3) und (4) mit der Zuordnung $H_6 \rightarrow A$, $H_5 \rightarrow B$ und $H_8 \rightarrow X$, sowie das *AB*-Spektrum der Protonen H_2 und H_3 der Säure (4) unterscheiden sich nicht wesentlich von denjenigen des unsubstituierten Guaj-azulens (1): Die Kopplungskonstanten betragen: $J_{5,6} = 11,0$ Hz, $J_{6,8} = 2,0$ Hz und $J_{2,3} = 4,0$ Hz¹³⁾.

Relativ zu den Resonanzfrequenzen, wie sie im Spektrum des Guaj-azulens (1) beobachtet werden, findet man in den Sulfosäuren die folgenden Verschiebungen in ppm, wobei positive Vorzeichen solche nach tieferem, negative solche nach höherem Feld bedeuten:

Verbindung	Fünfring			Siebenring			
	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	H ₈
(2)	-0,08	0,58	—	0,59	0,27	0,05	0,04
(3)	0,15	—	0,40	0,05	0,09	0,07	0,13
(4)	—	0,29	0,05	0,05	0,17	0,11	0,28

Die hier angegebenen Verschiebungen zeigen, dass in keiner der drei untersuchten Sulfosäuren durch die Sulfogruppe eine wesentliche Polarisation des π -Elektronensystems des Azulenkerne hervorgerufen wird, da sich eine solche durch deutliche Verschiebungen der Signale jener Protonen manifestieren würde, die räumlich weitab von der Sulfogruppe liegen. Hingegen erfahren alle jene Protonen, die in unmittelbarer Nachbarschaft zur Sulfogruppe zu liegen kommen, eine deutliche paramagnetische Verschiebung (Me₄ und H₂ in (2), H₃ in (3), H₈ und H₂ in (4)). Dass die Protonen der Gruppe Me₁ der Sulfosäure (3) eine etwas geringere Verschiebung zeigen (+0,15 ppm) ist auf ihre grössere räumliche Entfernung von der 2-ständigen Sulfogruppe zurückzuführen. Diese Resultate weisen bereits auf die durch die Formeln (2), (3) und (4) getroffene Zuordnung der Stellung der Sulfo-

Tabelle 3. δ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten der protonierten Guaj-azulen-sulfosäuren
Lösungsmittel: Trifluoressigsäure. Standard: Tetramethylsilan (intern)

Verbindung	Me ₁	H ₂	H ₃	Me ₄	H ₅	H ₆	<i>i</i> -Pr ₇	H ₈
(5)	2,51	7,56	4,03 ^{a)}	3,10	8,61	8,61	1,57 3,57	8,74
(6)	2,48	7,52	6,05	3,32	8,65	8,65	1,58 3,55	8,65
(7)	2,79	—	4,58 ^{a)}	3,15	8,80	8,80	1,63 3,63	8,95
(8)	4,87 ^{a)}	7,97	4,19 ^{a)}	3,13	8,68	8,68	1,58 3,61	9,17

^{a)} Methylengruppe

$J_{1,2}$: in (6) 1,2 Hz, in (5) 1,3 Hz

$J_{1,3}$: in (5) 1,9 Hz, in (6) und (7) 2,0 Hz

$J_{2,3}$: in (5) 1,9 Hz, in (6) 2,0 Hz

¹²⁾ Fettgedruckte untere Indices bedeuten die Stellung des Protons bzw. des Substituenten am Azulenkerne.

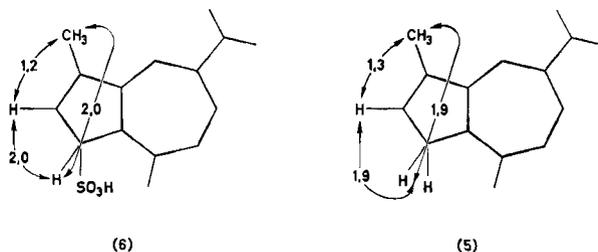
¹³⁾ Die unteren Indices der Kopplungskonstanten beziehen sich auf die Stellung der Protonen am Kern bzw. derjenigen Seitenketten, denen sie angehören.

gruppe in den entsprechenden Verbindungen hin. Insbesondere schliessen die Spektren der Fig. 3a, 4a und 5a die Möglichkeit aus, dass sich die Sulfogruppe in den entsprechenden Verbindungen am Siebenring oder dessen Seitenkette befindet. Einen eindeutigen Beweis liefern aber die Protonenresonanzspektren der betreffenden konjugaten Säuren, d. h. der sulfonierten Azulenium-Kationen (6), (7) und (8).

In den Fig. 3b, 4b und 5b sind die Spektren der protonierten Sulfosäuren (6), (7) und (8), d. h. der (2), (3) und (4) entsprechenden Azulenium-Kationen, dargestellt, die an Lösungen in Trifluoressigsäure aufgenommen wurden. Über die chemischen Verschiebungen δ und die Kopplungskonstanten orientiert die Tab. 3. In diesem Lösungsmittel liegen die Gleichgewichte (2) + H⁺ \rightleftharpoons (6), (3) + H⁺ \rightleftharpoons (7) und (4) + H⁺ \rightleftharpoons (8) völlig auf der Seite der konjugaten Säuren. Ausserdem ist der Austausch der Protonen mit der Umgebung genügend langsam, um die beobachteten chemischen Verschiebungen von der genauen Lage des Gleichgewichtes unabhängig zu machen¹⁴⁾.

Die Protonierung der Sulfosäuren (2), (3) und (4) erfolgt, wie beim Guaj-azulen (1), in Stellung 3, unabhängig von der Stellung der Sulfogruppe.

Die Zuordnung der Signale bei 7,52 und 6,05 ppm im Spektrum von (6) (Fig. 3b) zu den Protonen H₂ und H₃ stützt sich auf die Multiplettaufspaltung und auf die Änderung im Spektrum, die durch Austausch des Protons in Stellung 3 gegen Deuterium eintritt. (Siehe Spektrum der Fig. 3c, welches in Deutero-trifluoressigsäure aufgenommen wurde.) Aus den Spektren 3b und 3c lassen sich die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen des Fünfringes ermitteln. Sie sind praktisch mit jenen des Guaj-azulenium-Kations identisch. Während die chemischen Verschie-



bungen der Protonen H₅, H₆ und H₈ in (6) relativ zu denjenigen im nicht sulfonierten Kation (5) keine Änderung erfahren, liegt auch hier wieder – wie beim Vergleich zwischen (1) und (2) – das Signal der Methylgruppe Me₄ in (6) bei tieferem Feld als in (5). Allerdings ist die zusätzliche Verschiebung im letzten Falle beträchtlich kleiner (0,22 ppm relativ zu 0,59 ppm beim Vergleich (1), (2)), was eventuell auf die unterschiedliche relative Lage der Sulfogruppe zurückgeführt werden kann.

Im Spektrum des Kations (7) fehlt das Signal des Protons in Stellung 2, wodurch die stärkste Stütze der vorgeschlagenen Formel (3) für die entsprechende Sulfosäure geliefert wird. Typisch ist die grosse Kopplungskonstante von 2,0 Hz zwischen den Protonen H₃ und der Methylgruppe Me₁.

Die Zuordnung im Spektrum des Kations (8) der beiden Signale bei 4,87 und 4,19 ppm zu den Protonen der Methylengruppe in Stellung 1 am Azulenkern und

¹⁴⁾ J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York 1959.

zu den Protonen H_3 stützt sich auf die Tatsache, dass das Signal bei 4,19 ppm verschwindet, wenn man die Aufnahme in Deutero-trifluoressigsäure vornimmt. Die Kopplung zwischen den genannten Protonen führt in diesem Fall nur zu einer Linienverbreiterung, nicht aber zu einer erkennbaren Aufspaltung der betreffenden Signale.

Das Vorliegen von nur einem Methylsignal und das Auftreten eines zusätzlichen Signals bei 4,87 ppm einer Methylengruppe, deren Protonen nicht austauschbar sind, beweist die Sulfonierung einer der beiden Methylgruppen von (1) in der Sulfosäure (4). Dass es sich dabei um die Methylgruppe in Stellung 1 handelt, kann abgesehen von den beobachteten chemischen Verschiebungen in den Spektren von (4) und (8) daraus geschlossen werden, dass das verbleibende Methylsignal im Spektrum von (8) nicht jene für die in Stellung 1 charakteristische Aufspaltung zeigt (Kopplung von ca. 2 Hz mit den Protonen H_3 , von 1,3 Hz mit dem Proton H_2). Obschon nicht genau bestimmbar, ist die entsprechende Kopplung am Methylensignal ungefähr in der zu erwartenden Grössenordnung zu erkennen. Schliesslich zeigen die Protonen der Umgebung der Stellung 1 die durch die Nähe der Sulfogruppe bedingten zusätzlichen chemischen Verschiebungen.

Von Interesse ist, dass die Säure (2) in Stellung 3 protoniert wird, d. h. am Ort der Substitution durch die Sulfogruppe. Einer der Gründe dafür dürfte die Aufhebung in (6) der in (2) vorhandenen sterischen Wechselwirkung zwischen der 3-ständigen Sulfogruppe mit der 4-ständigen Methylgruppe sein. Diese Art der Protonierung, die bereits früher für am Azulenkerneln in *peri*-Stellung stehende Gruppen postuliert worden war¹⁰⁾, ist vor kurzem auch bei der Protonierung des 1-Nitro-4,6,8-trimethyl-azulens beobachtet worden^{5b)} (vgl. auch ^{5c)}).

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) und von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel unterstützt. Ausserdem danken DORIS MEUCHE der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE und W. MEIER dem Stiftungsrat der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimentelles. – 1. *Sulfonierung von Guaj-azulen mit Schwefelsäure/Acetanhydrid: Guaj-azulen-3-sulfosäure (2).* Nach den Angaben von PLATTNER, FÜRST & ZIMMERMANN²⁾ wurden 5 g (0,025 Mol) (1) in 25 ml Acetanhydrid gelöst und unter Eiskühlung mit 9,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei schon nach den ersten Tropfen Säure von blau nach braun um. Das Reaktionsgemisch wird 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Petroläther ausgezogen. Die geringe Blaufärbung des Petrolätherauszuges deutet auf nur geringe Spuren unveränderten Ausgangsmaterials hin. Der wässrige Anteil wird bis zu einem pH-Wert von 8 mit festem Kaliumcarbonat versetzt, der sich bildende Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) chromatographiert, wobei als Hauptfraktion das Kaliumsalz der Säure (2) mit Äthanol eluiert wurde. Die blauen Kristalle des Kaliumsalzes von (2) wurden aus Äthanol umkristallisiert und vier Tage bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 5,9 g (70% d. Th.). Das Salz beginnt sich bei ca. 270° zu zersetzen.

$C_{15}H_{17}O_3SK, H_2O$	Ber. C 53,86	H 5,73	S 9,59	K 11,69%
	Gef. „ 53,93	„ 5,83	„ 9,45	„ 11,80%

2. *Sulfonierung von Guaj-azulen mit Oleum: Guaj-azulen-2-sulfosäure (3) und (4-Methyl-7-isopropyl-1-azulyl)-methansulfosäure (4).* 8,2 g Guaj-azulen (1) (0,041 Mol) wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 14 ml 20-proz. Oleum versetzt, wobei sich nach ca. 2 Std. eine dunkelbraune homogene Lösung gebildet hatte. Nach dem Verdünnen mit 50 ml Wasser wurde mit Petroläther ausgezogen, wodurch 0,9 g, d. h. 11% des eingesetzten Guaj-azulens (1), wieder zurückgewonnen werden konnten. Der wässrige Anteil wurde mit festem Kaliumcarbonat bis zum pH 8 versetzt, der

sich bildende Niederschlag abfiltriert und in heissem Äthanol aufgenommen. Beim Abkühlen der äthanolischen Lösung scheidet sich zuerst das Kaliumsalz der Säure (3) in Form dunkelblauer Blättchen ab, während das Kaliumsalz von (4) erst nach dem Eindampfen der Mutterlauge in violetten Kristallen anfällt. Beide Salze wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) gereinigt (Elutionsmittel Äthanol), aus Äthanol umkristallisiert und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum vier Tage getrocknet. Beide Salze kristallisieren mit je 1 H₂O. Ausbeute an (3): 2,7 g (20%), an (4): 2,9 g (21%). Die Salze beginnen sich bei ca. 300° zu zersetzen.

C ₁₅ H ₁₇ O ₃ SK, H ₂ O	Ber.	C 53,86	H 5,73	S 9,59	K 11,69%
(3)	Gef.	„ 54,17	„ 5,83	„ 8,89	„ 11,53%
(4)	„	„ 53,57	„ 5,73	„ 9,20	„ 11,65%

SUMMARY

Sulphonation of guaiazulene (1) with sulphuric acid in acetic acid anhydride is known to give guaiazulene-1-sulphonic acid (2). It is shown that sulphonation of (1) with oleum yields the isomers (3) and (4), carrying the sulphonic group in position 2 and on the 1-methylgroup, respectively. The UV. and NMR. spectra of the compounds (2), (3) and (4) and of their conjugate acids (6), (7) and (8) are discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

218. Elektronenspektrum und Basizität des Cycl[3.2.2]azins

von F. Gerson¹⁾, E. Heilbronner¹⁾, N. Joop²⁾ und H. Zimmermann²⁾

(15. VI. 63)

Die heteroaromatische Verbindung Cycl[3.2.2]azin (I) ist von WINDGASSEN, SAUNDERS & BOEKELHEIDE³⁾ beschrieben worden. Sie stellt den ersten und bisher einzigen Vertreter einer neuen Klasse aromatischer Heterocyclen dar, die allgemein als Cyclazine bezeichnet werden^{3) 4)}. Definitionsgemäss bestehen diese aus einem durchkonjugierten Perimeter *sp*²-hybridisierter Kohlenstoffatome, der durch ein zentral gelegenes ebenfalls *sp*²-hybridisiertes Stickstoffatom weitgehend planar gehalten wird.

Voraussagen über die π -Elektronenstruktur der Cyclazine und über die sich daraus ableitenden Erwartungen, die ihre chemischen und spektroskopischen Eigenschaften betreffen, sind auf Grund der HÜCKEL'schen MO-Theorie (HMO) gemacht worden^{3) 4) 5)}.

A. *Elektronenspektren*. Fig. 1 zeigt die UV.-Absorptionsspektren sowie die Fluoreszenzspektren des Cyclazins I. Die anhand einer Lösung in Cyclohexan auf-

¹⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule, München.

³⁾ R. J. WINDGASSEN JR., W. H. SAUNDERS JR. & V. BOEKELHEIDE, J. Amer. chem. Soc. 81, 1459 (1959).

⁴⁾ R. D. BROWN & B. A. COLLIER, Molecular Physics 2, 158 (1959).

⁵⁾ A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons Inc., New York 1961, S. 303.