

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-

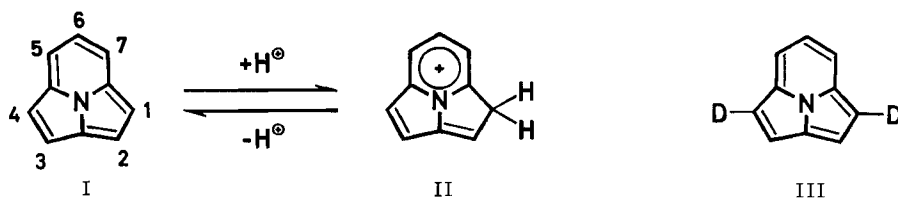
¹⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

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. COLLER, Molecular Physics 2, 158 (1959).

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



genommene Extinktionskurve ist für den ganzen Bereich 220–450 $m\mu$ angegeben worden. Die Kurven, die in den stärker polaren Lösungsmitteln, Feinsprit und Feinsprit/Wasser, gemessen wurden, beschränken sich auf die längstwellige Bande (${}^1A \rightarrow {}^1L_b$). Das Maximum der Fluoreszenzintensität ist willkürlich dem entsprechenden Absorptionsmaximum des Überganges ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ gleichgesetzt worden.

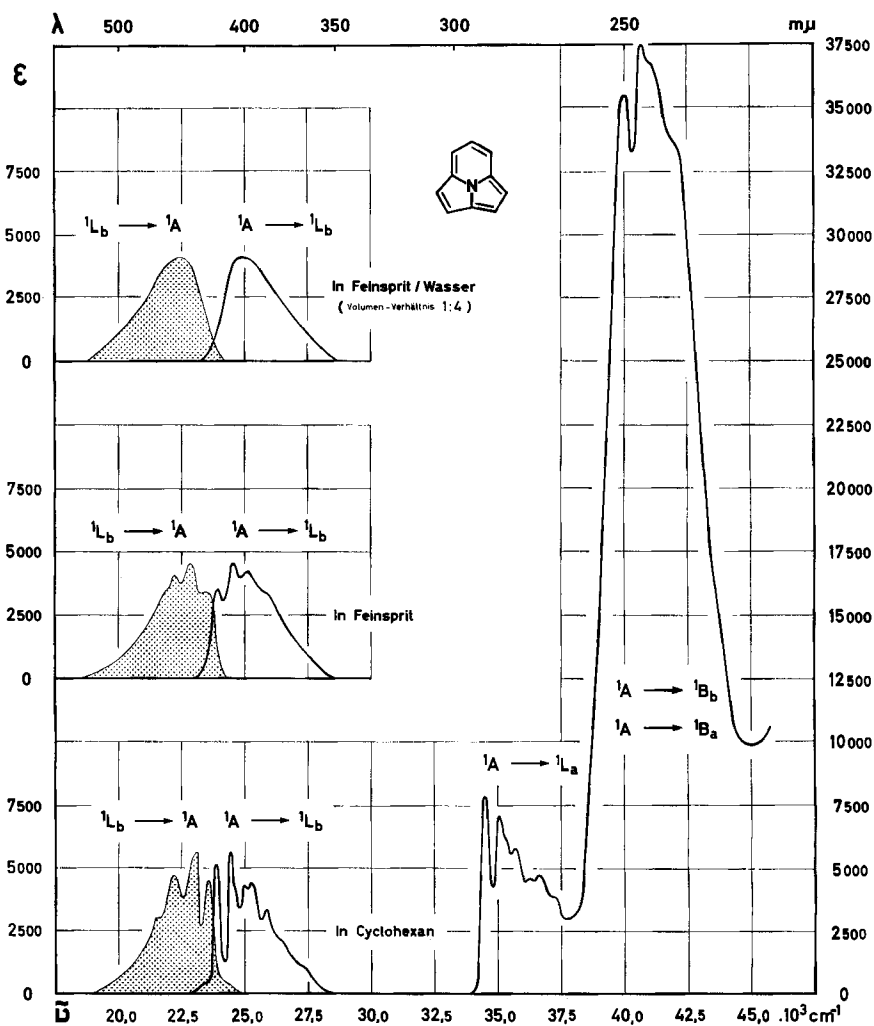


Fig. 1. Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren des Cycl[3.2.2]azins (vgl. Tab. 1)

Die Zuordnung der einzelnen Banden zu den PLATT'schen Symbolen⁶⁾ ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$, ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$, ${}^1A \rightarrow {}^1B_a$ und ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ erfolgte auf Grund der theoretischen Resultate des Abschnittes B. Alle in Fig. 1 abgebildeten Spektren wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die charakteristischen Daten (λ_{max} , $\bar{\nu}_{max}$ und ϵ_{max}) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

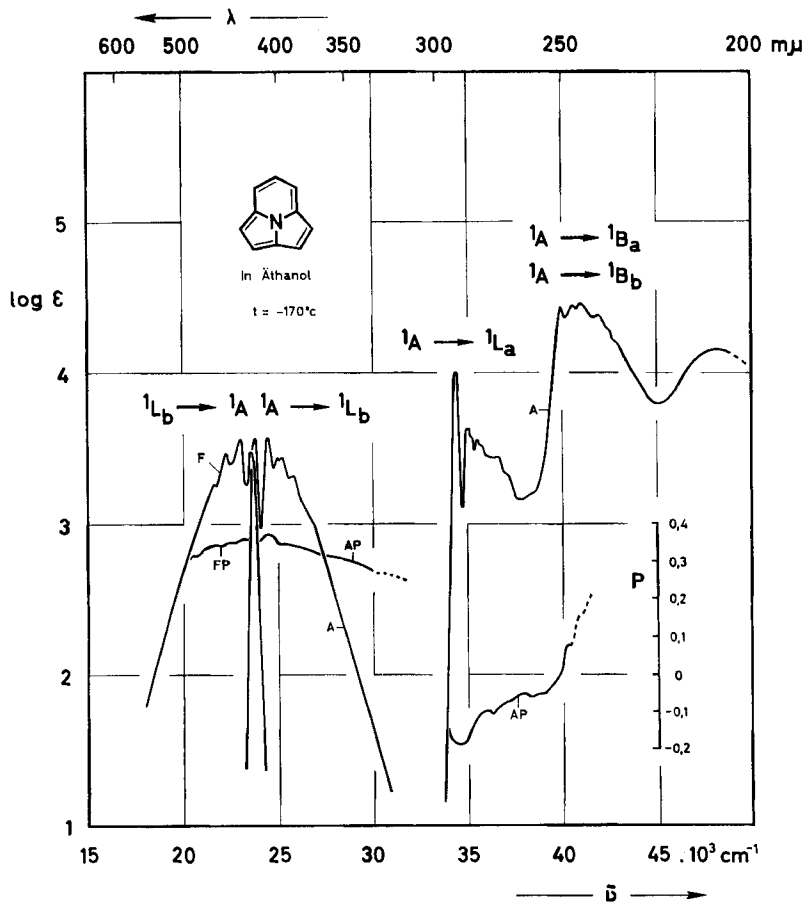


Fig. 2. Absorptions(A)-, Fluoreszenz(F)-, Absorptionpolarisations(AP)- und Fluoreszenz-polarisations(FP)-Spektren des Cycl[3.2.2]azins. P = Polarisationsgrad

Die Auflösung der Vibrations-Feinstruktur der ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ - und vor allem der ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ -Bande geht mit steigender Polarität des Lösungsmittels verloren, was auch an der Fluoreszenzbande ${}^1L_b \rightarrow {}^1A$ beobachtet werden kann (vgl. Tab. 1 und Fig. 1).

In Fig. 2 sind das UV.-Absorptionsspektrum (A), das Fluoreszenzspektrum (F), das Absorptionpolarisationsspektrum (AP) und das Fluoreszenz-polarisationsspektrum (FP) des Cyclazins I dargestellt. Die Messungen wurden in Äthanol-

⁶⁾ J. R. PLATT, J. chem. Physics 17, 486 (1949).

Tabelle 1. *Elektronenspektrum des Cyclo[3.2.2]azins (I)*

Wellenlängen in $m\mu$, Wellenzahlen in $\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$, $f = \text{Oszillatorstärke} = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$, Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen. Lösungsmittel: a) Ch = Cyclohexan; b) F = Feinsprit; c) F/W = Feinsprit/Wasser (Vol.-Verh. 1:4)

Bande	${}^1A \rightarrow {}^1L_b$		${}^1A \rightarrow {}^1I_a$		${}^1A \rightarrow {}^1E_a, {}^1E_b$	
λ_{max}	(430)	420 410 400 397 388 (377) (366)	290 286 281 276 273 (269)	250 246 (244) (239)		
$\tilde{\nu}_{max}$	(23,3)	23,8 24,4 25,0 25,2 25,8 (26,5) (27,3)	34,5 35,0 35,6 36,2 36,6 (37,2)	40,0 40,7 (41,0) (41,9)		
Ch ϵ_{max}	(330)	5130 5590 4280 4400 3290 (1970) (1050)	7760 7040 5720 4540 4670 (3820)	35500 37500 (36800) (33200)		
f		0,051	0,085	0,74		
λ_{max}		419 408 398 (386)	289 284 (280)	248 244 (242)		
b) $\tilde{\nu}_{max}$		23,9 24,5 25,1 (25,9)	34,6 35,2 (35,7)	40,3 41,0 (41,2)		
F ϵ_{max}		3570 4530 4200 (3300)	7330 6340 (5690)	32300 35800 (35400)		
λ_{max}		400	288 283 (279)	242		
c) F/W $\tilde{\nu}_{max}$		25,0	34,7 35,3 (35,7)	41,3		
ϵ_{max}		4080	7260 6220 (5590)	36200		

lösung bei -170° durchgeführt⁷⁾. Aus dem Verlauf des AP.-Spektrums ist zu entnehmen, dass die beiden langwelligen Übergänge bei 24000 und 35000 cm^{-1} (${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ und ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$) der Symmetrie der Molekel entsprechend senkrecht aufeinander polarisiert sind. Die Interpretation des AP.-Spektrums der intensiven Bande bei 40000 cm^{-1} ist insofern schwierig, als ihr zwei, ebenfalls senkrecht aufeinander

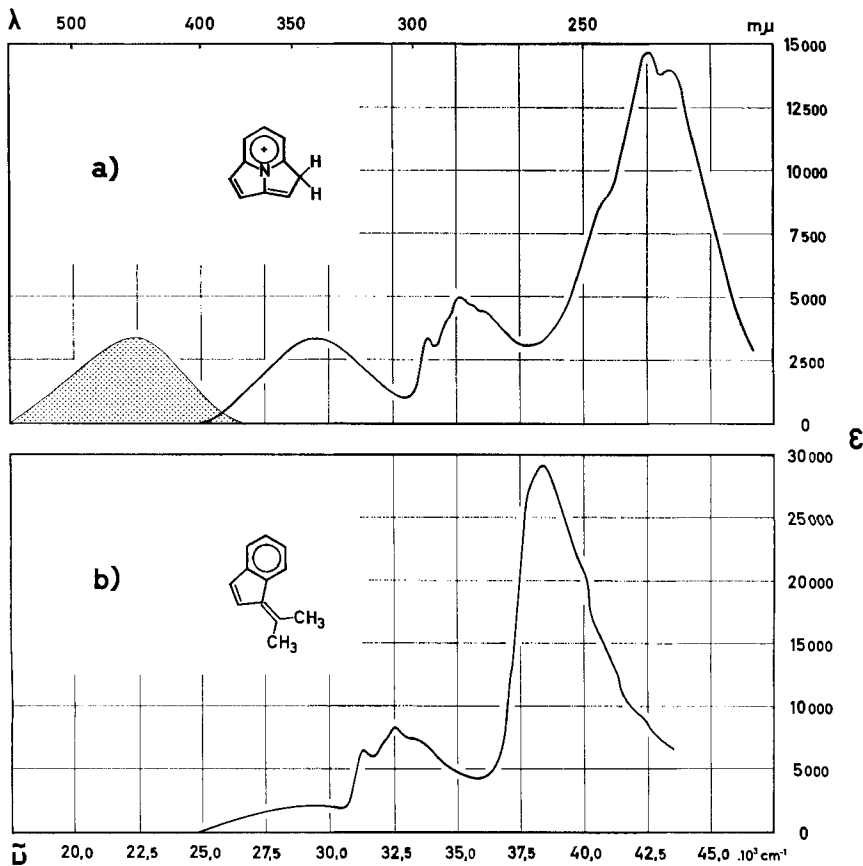


Fig. 3. a) Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum der konjugaten Säure II des Cycl[3.2.2]azins (vgl. Tab. 2). Lösungsmittel: Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1 : 4)
b) Absorptionsspektrum des *w,w*-Dimethyl-benzofulvens¹⁰⁾. Lösungsmittel: Isooctan

polarisierte Übergänge (${}^1A \rightarrow {}^1B_a$ und ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$) zugeordnet werden müssen. Der längerwellige Teil des AP.-Spektrums dieser Bande weist ein Minimum auf, was auf eine relativ zum Übergang ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ gleichsinnige Polarisation hindeutet. Der Anstieg der AP.-Kurve im kürzerwelligen Teil lässt sich im Sinne einer senkrecht dazustehenden Polarisationsrichtung interpretieren. Danach würde die Polarisationsrichtung in diesem Teil mit jener des Überganges ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ übereinstimmen. Leider konnte der Verlauf der AP.-Kurve gegen kürzere Wellen nicht weiter verfolgt werden, weil der Streulichtanteil der Messanordnung dort zu gross war.

⁷⁾ H. ZIMMERMANN & N. JOOP, Z. Elektrochem. 64, 1215, 1219 (1960); 65, 61, 66, 138, 342 (1961).

In Medien hoher Protonenaktivität liegt das Cycl[3.2.2]azin in Form seiner konjugaten Säure II vor⁸⁾ 9). Das UV.-Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzspektrum des Kations II, anhand einer Lösung im Gemisch Feinsprit/70 proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4) bei Zimmertemperatur aufgenommen, ist in Fig. 3a abgebildet. (Siehe auch Tab. 2.) Fig. 3b stellt zum Vergleich die Extinktionskurve des ω, ω -Dimethyl-benzofulvens dar¹⁰⁾, dessen π -Elektronensystem mit jenem von II isokonjugiert ist (Lösungsmittel: Isooctan).

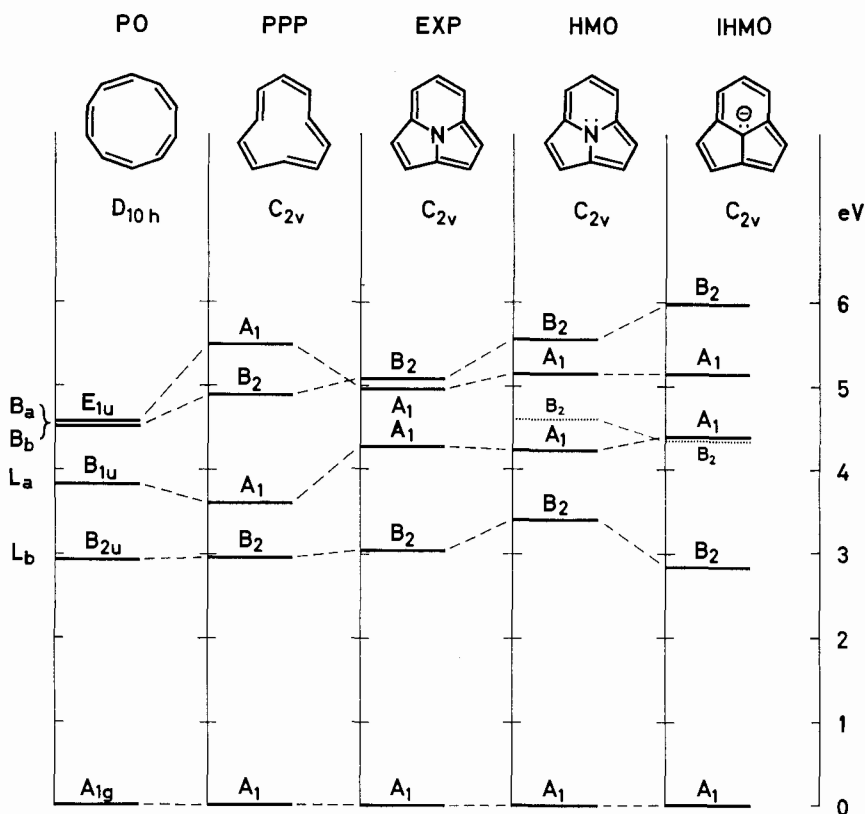


Fig. 4. Schema der theoretischen und experimentellen Energieniveaus der tiefstgelegenen angeregten Zustände des Cycl[3.2.2]azins

Tabelle 2. Elektronenspektrum der konjugaten Säure II des Cycl[3.2.2]azins
Einheiten wie in Tab. 1. Lösungsmittel: Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4)

λ_{max}	339	295	285	(280)	(276)	(244)	235	230
$\tilde{\nu}_{max}$	29,5	33,9	35,1	(35,7)	(36,2)	(40,7)	42,6	43,4
ϵ_{max}	3300	3360	5000	(4670)	(4400)	(8500)	14700	14000
f	0,069			0,087			0,34	

⁸⁾ V. BOEKELHEIDE, private Mitteilung.

⁹⁾ V. BOEKELHEIDE, F. GERSON, E. HEILBRONNER & D. MEUCHE, *Helv.* 46, 1951 (1963).

¹⁰⁾ J. B. ANSERMOZ, Diplomarbeit, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich 1959.

B. *Diskussion der Spektren.* In Anbetracht der einfachen und übersichtlichen Verhältnisse sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenz-Spektrum des Cyclazins I bietet eine qualitative Deutung der einzelnen Banden keine Schwierigkeiten. Die oben angegebene Definition der Cyclazine legt es nahe, die Spektren ausgehend von einem reinen Perimeter-Modell zu diskutieren, wodurch auch die direkte Verknüpfung mit der der Nomenklatur von PLATT⁶⁾ zugrundeliegenden Anschauung gewährleistet wird. Andererseits können auch die von WINDGASSEN, SAUNDERS & BOEKELHEIDE³⁾ sowie von BROWN & COLLIER⁴⁾ angegebenen HÜCKEL'schen MO's (HMO's) des Cyclazins I als Basis dienen.

In Fig. 4 sind schematisch die nach den verschiedenen einfachen Modellen berechneten Energieniveaus der vier bzw. fünf niedrigsten angeregten Zustände dargestellt. Die zwei Schemata links (PO und PPP) beziehen sich auf Perimeter-Modelle, die beiden rechts ergeben sich ausgehend von HMO's. Ferner sind in der Mitte der Fig. 4 die Energieniveaus eingezeichnet, die den experimentell gemessenen Bandenlagen entsprechen (EXP).

Modell	ausgehend von:	Methode
PO		vereinfachtes POPLE-PARISER-PARR-Verfahren ¹¹⁾¹²⁾¹³⁾
PPP	Perimeter Orbitals	POPLE-PARISER-PARR-Verfahren ¹³⁾
IHMO	$\alpha_N = \alpha; \beta_{CN} = \beta$ HÜCKEL-Orbitals	vereinfachtes POPLE-PARISER-PARR-Verfahren ¹¹⁾
HMO	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta;$ $\beta_{CN} = 0,8\beta$	
EXP	gemessene Energieniveaus	

Das PO-Modell geht von zehn $2p$ -AO's Φ_μ aus, die zu einem Zehnring der Symmetrie D_{10h} zusammengeschlossen sind und die Basis für MO's ψ_j der folgenden Form bilden:

$$\psi_j = \sum_{\mu=0}^9 c_{j\mu} \Phi_\mu \quad j = 0, 1 \dots 9$$

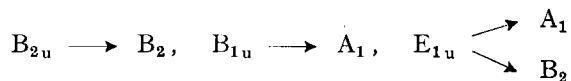
Sowohl die beiden obersten bindenden besetzten MO's ψ_2 und ψ_8 als auch die beiden untersten antibindenden unbesetzten MO's ψ_3 und ψ_7 sind paarweise entartet und gehören zu den irreduziblen Darstellungen E_{2u} bzw. E_{3g} . Bei einer Besetzungszahl von zehn π -Elektronen sind demzufolge die Symmetriespezies der vier ersten angeregten Zustände (Promotion eines Elektrons aus ψ_2 oder ψ_8 nach ψ_3 oder ψ_7) gleich

$$E_{2u} \times E_{3g} = B_{2u} + B_{1u} + E_{1u}$$

Die Übergänge von Grundzustand A_{1g} zu den Zuständen B_{2u} und B_{1u} sind verboten, der Übergang von A_{1g} zum entarteten Zustand E_{1u} ist hingegen erlaubt. Die Zustände können wie üblich mit den PLATT'schen Symbolen $1A$ (Grundzustand),

1L_b , 1L_a , 1B_b und 1B_a belegt werden, wie dies im PO-Schema der Fig. 4 angegeben ist. Die PO-Energien wurden nach einem vereinfachten POPLE-PARISER-PARR-Verfahren¹¹⁾¹²⁾¹³⁾ berechnet, das neben dem Resonanz-integral $\beta_{\mu\nu} = \beta(R_{\mu\nu})$ ($R_{\mu\nu}$ = Abstand zwischen den Zentren der gebundenen AO's Φ_μ und Φ_ν) nur die Elektronenwechselwirkungsparameter γ_{11} und γ_{12} verwendet¹¹⁾. Dadurch bleibt das Modell unempfindlich gegenüber topologischen Verformungen. Abgesehen davon sind für die Berechnung der Konfigurationswechselwirkung ausser dem Grundzustand einzig jene vier reinen, einfach angeregten Zustände berücksichtigt worden, die der Promotion eines Elektrons entsprechend, $\psi_2 \rightarrow \psi_3$, $\psi_2 \rightarrow \psi_7$, $\psi_8 \rightarrow \psi_3$ und $\psi_8 \rightarrow \psi_7$ zukommen.

Um den Einfluss zu untersuchen, den eine Anpassung des Perimeters auf jenen des Cyclazins, d. h. eine Reduktion von D_{10h} auf C_{2v} , auf die Eigenwerte der Perimeter-MO's mit sich bringt, bedarf es der Berücksichtigung der höheren Elektronenwechselwirkungsterme γ_{13} bis γ_{16} . Berechnet man die Energieeigenwerte mittels der von PARISER & PARR¹³⁾ vorgeschlagenen $\gamma_{\mu\nu}$ -Werte, so erhält man die mit PPP bezeichneten Niveaus, wobei man sich auch hier, wie oben beim PO-Modell, auf die vier niedrigsten, einfach angeregten Zustände beschränkt. Die Symmetriespezies der hybriden Zustände ergeben sich für den C_{2v} -Perimeter aus jenem der Symmetrie D_{10h} wie folgt:



Alle Übergänge vom Grundzustand (A_1) zu den angeregten Zuständen sind, vom Standpunkt der Symmetrie C_{2v} aus, erlaubt: $A_1 \rightarrow A_1$ sind parallel, $A_1 \rightarrow B_2$ senkrecht zur zweizähligen Achse in der Molekelebene polarisiert. Von den Übergangsverboten bleibt hingegen auch nach der Verformung von D_{10h} auf C_{2v} dasjenige für den längstwelligsten Übergang ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ (B_2) erhalten, weil die Übergangsdichte an allen Zentren Null ist.

Die weitere Anpassung des Perimeter-Modells an die Cyclazin-Molekel I erfordert die Berücksichtigung des zentralen Stickstoffatoms und der Bindungen die zu ihm führen. Ihr Einfluss geht aus einem qualitativen Vergleich mit den experimentellen Daten (Energie-Schema EXP) hervor. Während die Sequenz B_2 , A_1 der beiden tiefliegenden angeregten Zustände nicht verändert wird, tauschen die zwei energetisch nächsthöheren Zustände ihre relative Lage. Demzufolge bleibt nur die Zuordnung der beiden schwachen, langwelligeren Banden bei 24000 und 35000 cm^{-1} zu den Übergängen $A_1 \rightarrow B_2$ und $A_1 \rightarrow A_1$ ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ und $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ im PO-Modell) erhalten. Der intensiven Bande bei 40000 cm^{-1} sind die beiden Übergänge $A_1 \rightarrow B_2$ und $A_1 \rightarrow A_1$ ($A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ im PO-Modell) zuzuordnen, ohne dass vom Perimeter-Modell her über ihre relative Sequenz eine Aussage gemacht werden kann. Zu dieser Unsicherheit trägt bei, dass, wie erwähnt, die experimentellen Ergebnisse der Absorptionpolarisation (AP.-Kurve der Fig. 2) nicht ganz eindeutig sind.

¹¹⁾ E. HEILBRONNER & J. N. MURRELL, *Molecular Physics* 6, 1 (1963); E. WELTIN, J.-P. WEBER & E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta*, in Vorbereitung.

¹²⁾ J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* 49, 1375 (1953).

¹³⁾ R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* 21, 466, 767 (1953); R. PARISER, *ibid.* 24, 250 (1956).

Das π -Elektronensystem des Cyclazins I kann in erster grober Näherung durch jenes des Aceindenyl-Anions approximiert werden. Dieses isokonjugierte Modell liefert sechs bindende, im Grundzustand durch zwölf Elektronen besetzte, und fünf antibindende HMO's. Die drei obersten besetzten und die drei untersten unbesetzten HMO's weisen, nach steigender Energie geordnet, folgende Symmetrie auf: ψ_3 (B_1), ψ_2 (A_2), ψ_1 (B_1) und ψ_{-1} (A_2), ψ_{-2} (B_1), ψ_{-3} (A_2). Sieht man zunächst von der Konfigurationswechselwirkung ab, so erhält man für die fünf niedrigsten einfach angeregten Zustände die in Fig. 5 links ($h = 0$) angegebenen Energien.

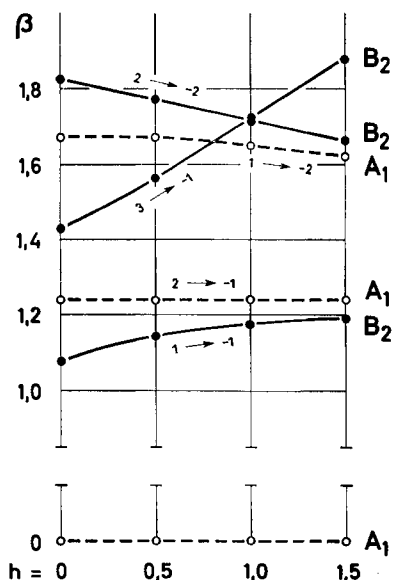


Fig. 5. Die HÜCKEL'schen Energien und die Symmetrien der fünf tiefstliegenden Zustände des Cycl[3.2.2]azins, in Funktion des Stickstoffparameters h ($\alpha_N = \alpha + h\beta$). Energie-Einheit β

Eine erste Verfeinerung dieses Modells ergibt sich durch Variation des COULOMB-Integrals $\alpha_N = \alpha + h\beta$ des zentralen Stickstoff AO's Φ_N . Die Abhängigkeit der Energien der einfach angeregten Zustände vom Parameter h geht aus Fig. 5 hervor. Der β -Wert der C-N-Bindungen wurde, wie im isokonjugierten Fall ($h = 0$), demjenigen der peripheren C-C-Bindungen gleichgesetzt ($\beta_{CN} = \beta$). Fig. 5 zeigt, dass die Sequenz der Energieniveaus der beiden niedrigsten Zustände, die, ihrem Symmetrieverhalten entsprechend, den ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ - und ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ -Banden zugeordnet werden, nicht vom Parameter h abhängt. Hingegen sind die Verhältnisse für die höheren Zustände verwickelter, da Überschneidungen in den Energien vorkommen und demzufolge die Konfigurationswechselwirkung zwischen energetisch nahe beieinander liegenden (beinahe entarteten) Zuständen gleicher Symmetrie ausschlaggebend wird.

Ausgehend von zwei HÜCKEL-Modellen mit $h = 0$, $\beta_{CN} = \beta$ und $h = 1,5$, $\beta_{CN} = 0,8\beta$ wurden nach dem oben erwähnten vereinfachten POPLE-PARISER-PARR-Verfahren¹¹⁾ die in Fig. 4 unter IHMO und HMO angegebenen Energien für die angeregten Zustände berechnet. Es zeigt sich, dass bereits im isokonjugierten Modell

(IHMO) eine weitgehende, im Modell HMO eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden wird. Für den Übergang zum punktiert eingezeichneten Zustand der Symmetrie B_2 (4,4 eV (IHMO) bzw. 4,6 eV (HMO)) liefern unsere Rechnungen ein sehr kleines Übergangsmoment, so dass die ihm zukommende schwache Bande voraussichtlich von den sich überschneidenden, intensiveren Banden ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$, ${}^1A \rightarrow {}^1B_a$ und (${}^1A \rightarrow {}^1B_b$) verdeckt wird. Dieser Zustand entspricht im wesentlichen einer Linearkombination der einfach angeregten Zustände $\psi_3 \rightarrow \psi_{-1}$ und $\psi_2 \rightarrow \psi_{-2}$ im Verhältnis von ca. 2:1. Es sind dies jene beiden Zustände, der Symmetrie B_2 , deren Energieniveaus sich in Fig. 5 für $h \approx 1$ kreuzen. (Beachte, dass die Kreuzung zweier Zustände gleicher Symmetrie in Fig. 5 eine Folge der Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung ist.) Die Momente der Übergänge zu diesen beiden angeregten Zuständen sind in entgegengesetzter Richtung orientiert, so dass ihre Linearkombination mit Koeffizienten gleichen Vorzeichens in einem kleinen Übergangsmoment resultiert. Hingegen entspricht der energetisch höher liegende hybride Zustand (B_2) bei 6,0 eV (IHMO) bzw. 5,6 eV (HMO) einer Linearkombination der Zustände $\psi_3 \rightarrow \psi_{-1}$ und $\psi_2 \rightarrow \psi_{-2}$ mit Koeffizienten entgegengesetzten Vorzeichens, so dass sich in diesem Falle die beiden partiellen Momente zu einem hohen Wert addieren.

Dass der konjugaten Säure des Cycl[3.2.2]azins die Struktur II zukommt, geht aus den Protonenresonanz-Spektren in stark sauren Medien und aus dem Verlauf der Deuterierungsreaktion eindeutig hervor⁹). Cyclazin I liefert durch Austausch in deuterierten Lösungsmitteln das 1,4-Dideutero-cycl[3.2.2]azin (III), dessen Struktur aus den Protonenresonanz-Spektren von I und III sowie aus den Elektronenspinresonanz-Spektren der Radikal-Anionen von I und III¹⁴) festgelegt werden kann. Das UV.-Absorptionsspektrum der konjugaten Säure des Cyclazins I deutet ebenfalls auf die Struktur II hin, wie ein Vergleich dieses Spektrums mit dem des ω, ω -Dimethyl-benzofulvens zeigt (Fig. 3a und 3b). Die π -Elektronensysteme des Kations II und des Benzofulvens unterscheiden sich nur durch den Ersatz eines sp^2 Kohlenstoffzentrums durch ein sp^2 Stickstoffzentrum. Es ist bekannt, dass ein solcher Ersatz den Typus des Spektrums nur wenig ändert (vgl. Benzol und Pyridinium-Kation).

C. *Basizität*. Der Unterschied in den Spektren des Cyclazins I und seiner konjugaten Säure II im Bereich 300–450 $m\mu$ erlaubt eine spektrophotometrische Bestimmung der Basizität von I. Die Extinktionskurven der Gleichgewichtsgemische wurden im Lösungsmittelsystem Feinsprit/wässrige Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4) aufgenommen und die Konzentration an Perchlorsäure $[HClO_4]_{1/2}$ für das Verhältnis $[I]/[II] = 1$ bestimmt. Die Messungen bei 400 und 339 $m\mu$ (Absorptionsmaxima von I und II; vgl. Tab. 1a und 2) lieferten für $[HClO_4]_{1/2}$ einen Mittelwert von $4,12 \pm 0,15$ Mol/l. Dieser Wert kann in einen pK_a -Wert umgerechnet werden, indem man sich auf eine von JAFFÉ, GARDNER & SI-JUNG YEH¹⁵) bestimmte HAMMETT'sche H_0 -Skala bezieht. Der Zusammenhang zwischen der Protonenaktivität des Lösungsmittelsystems Feinsprit/Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4) und der anhand von Äthanol (20 Proz.)/Schwefelsäure-Gemischen gemessenen H_0 -Skala¹⁵) ergibt sich aus dem Ver-

¹⁴) N. M. ATHERTON, F. GERSON & J. N. MURRELL, *Molecular Physics* 6, 265 (1963); F. GERSON & J. D. W. VAN VOORST, *Helv.* 46, Abh. Nr. 251 (1963).

¹⁵) H. H. JAFFÉ & R. W. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 319 (1958); SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, *ibid.* 81, 3274 (1959).

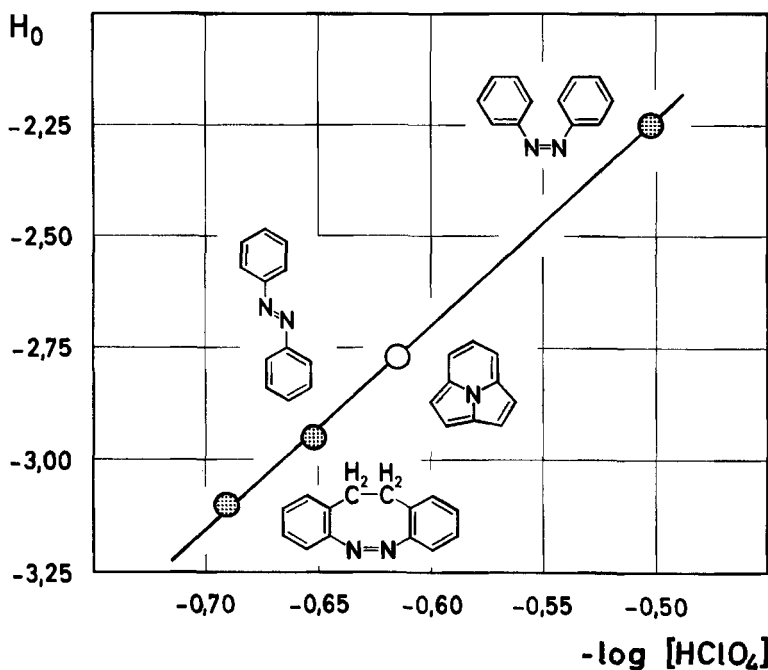


Fig. 6. Basizitätsbestimmung des Cycl[3.2.2]azins. Beziehung zwischen HAMMETT'scher H'_0 -Funktion¹⁵⁾ und Perchlorsäure-Konzentration. Vgl. Tab. 3 und Text)

Tabelle 3. pK_a -Werte des *cis*- und *trans*-Azobenzols¹⁶⁾, des *o,o'*-Azodibenzyls¹⁶⁾ und des Cycl[3.2.2]azins, bezogen auf eine HAMMETT'sche H'_0 -Funktion für das Lösungsmittel-System: Äthanol (20 Proz.)|Schwefelsäure¹⁵⁾

$[HClO_4]_{1/2}$ = Perchlorsäure-Konzentration für einen 50-proz. Umschlag in Mol/l. Lösungsmittel-Feinsprit/Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1 : 4) System:

Verbindung	$[HClO_4]_{1/2}$	$-\log [HClO_4]_{1/2}$	pK_a
<i>cis</i> -Azobenzol	3,18	- 0,502	- 2,25
<i>trans</i> -Azobenzol	4,49	- 0,652	- 2,95
Azodibenzyl	4,91	- 0,691	- 3,10
Cyclazin	4,12	- 0,615	- 2,77*)

*) interpoliert

gleich der Basizitätsmessungen des *trans*- und *cis*-Azobenzols sowie des *o,o'*-Azodibenzyls, die in beiden Medien durchgeführt wurden¹⁶⁾. Fig. 6 veranschaulicht diese Relation, die im kleinen, hier bestrichenen Aciditätsbereich durch eine Gerade approximiert werden kann. Wie ersichtlich, fällt der für Cyclazin I gemessene Wert ($-\log [HClO_4]_{1/2} = 0,615 \pm 0,015$) in den durch die drei erwähnten Verbindungen ausgesteckten Bereich, so dass sich der gesuchte pK_a -Wert leicht abschätzen lässt. Dieser Wert, der aus den in Tab. 3 angegebenen Daten interpoliert wurde, beträgt $-2,77 \pm 0,09$.

¹⁶⁾ F. GERSON, E. HEILBRONNER, A. VAN VEEN & B. M. WEPSTER, Helv. 43, 1889 (1960).

D. *Stabilität der Lösungen.* Während das Cycl[3.2.2]azin (I) in kristalliner Form stabil ist³⁾, sind die Lösungen der Verbindung nur von begrenzter Haltbarkeit. Insbesondere scheint das Cyclazin I in polaren Lösungsmitteln (z. B. Feinsprit/Wasser) lichtempfindlich zu sein. In sauren Medien ist die Stabilität von I von der Art des Lösungsmittels und von der Konzentration an I abhängig. Allgemein nimmt die Stabilität der sauren Lösungen mit der Erhöhung der Konzentration an I ab. Verdünnte Lösungen ($[I] = 10^{-5}$ bis 10^{-3} Mol/l) in 70-proz. Perchlorsäure oder konz. Schwefelsäure sind relativ gut haltbar. Hingegen sind die Lösungen in verd. Schwefelsäure, konz. Salzsäure und Trifluoressigsäure bereits bei solchen geringen Konzentrationen an I instabil, da sich in diesen Medien, neben der konjugaten Säure II des Cyclazins, rot gefärbte Produkte bilden (Absorptionsbande bei ca. 550 m μ).

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2287) danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

From theoretical predictions based on MO models together with the experimental polarization directions, the first four absorption bands of the UV. spectrum of cycl[3.2.2]azin (I) have been assigned to the following electronic transitions (in order of increasing energy): a) ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$, (B_2); b) ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$, (A_1); c) ${}^1A \rightarrow {}^1B_a$, (A_1); d) ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$, (B_2).

The UV. spectrum of the conjugate acid II of I ($pK = -2.8$ on a HAMMETT H_0 -scale) confirms that protonation occurs in position 1 of I.

Laboratorium für Organische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich
Institut für Physikalische Chemie,
Technische Hochschule, München

219. Das Protonenresonanz-Spektrum des Cycl[3.2.2]azins

von V. Boekelheide¹⁾, F. Gerson²⁾, E. Heilbronner²⁾ und Doris Meuche²⁾.

(15. VI. 63)

In Fig. 1a ist das Protonenresonanz-Spektrum des Cycl[3.2.2]azins I³⁾ (0,5M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff) dargestellt. Die Protonen der beiden äquivalenten Fünfringe geben zu zwei sich exakt deckenden A'B'-Spektren, diejenigen des Sechsrings zu einem A₂B-Spektrum Anlass. Zwischen den Systemen A'B' einerseits und A₂B andererseits wurde keine Kopplung beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der Sechsring-Protonen, A (in Stellung 5 und 7) und B (in Stellung 6) betragen $\delta_A = 7,86$ und $\delta_B = 7,59$ ppm⁴⁾, mit einer Kopplungs-

¹⁾ Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon.

²⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

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