

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.

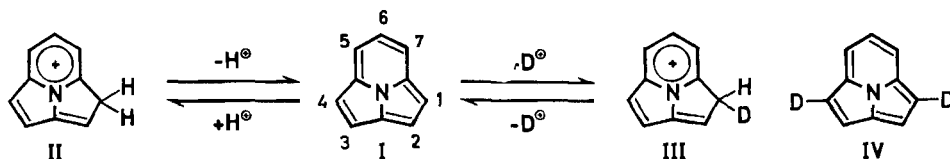
Die chemischen Verschiebungen der Sechsring-Protonen, A (in Stellung 5 und 7) und B (in Stellung 6) betragen $\delta_A = 7,86$ und $\delta_B = 7,59$ ppm⁴⁾, mit einer Kopplungs-

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).

konstanten von $J_{AB} = 8,0$ Hz. Die auf Grund dieser Kopplungskonstante berechneten Lagen und Intensitäten der einzelnen Linien des A_2B -Spektrums stimmen, wie Tab. 1 und Fig. 1 a zeigen, mit den entsprechenden gemessenen Werten befriedigend überein.



Die Deutung der einzelnen Signale der beiden überlagerten $A'B'$ -Spektrn der Fünfring-Protonen lässt sich, wegen des Fehlens beobachtbarer Kopplungen zwischen den Protonen in Stellung 1 und 2 mit jenen in Stellung 3 und 4 nicht direkt durchführen. Die hier vorgeschlagene Zuordnung von $\delta_{A'} = 7,51$ ppm zu den Protonen in Stellung 2 und 3, sowie von $\delta_{B'} = 7,20$ ppm⁴⁾ zu denjenigen in Stellung 1 und 4, bei einer Kopplungskonstanten $J_{A'B'} = 4,2 \pm 0,2$ Hz, stützt sich auf die folgenden zusätzlichen Resultate:

Tabelle 1. A_2B -Spektrum der Sechsring-Protonen

Linie (Fig. 1)	relative Frequenz in Hz ^{a)}		relative Intensität berechnet
	beobachtet	berechnet ^{b)}	
1 (B)	- 9,2	- 9,5	0,09
2 (B)	- 3,7	- 3,7	0,13
3 (B)	0	0	0,25
4 (B)	+ 5,6	+ 5,7	0,53
5 (A) }	+ 13,1	+ 12,8	0,78
6 (A) }		+ 13,5	
7 (A)	+ 19,0	+ 19,2	0,34
8 (A)	+ 22,0	+ 22,2	0,22

^{a)} Relativ zur Frequenz 455,5 Hz der Linie 3 (B).

^{b)} $J_{AB} = 8,0$ Hz.

A) *Verlauf der Protonierung und der Deuterierung des Cycl[3.2.2]azins.* In Medien hoher Protonenaktivität bildet sich aus I die konjugate Säure, deren UV.-Absorptionsspektrum mit der Struktur II vereinbar ist⁵⁾. Das Protonenresonanz-Spektrum, welches anhand einer 0,8M Lösung von I in konz. Schwefelsäure aufgenommen wurde (Fig. 2), zeigt eindeutig, dass ein Ringkohlenstoffatom, und nicht etwa das zentrale Stickstoffatom protoniert wird. Man beobachtet ein Methylen-Signal bei $\delta = 4,72$ ppm. Ausserdem ist das Spektrum der übrigen Protonen um ca. 0,6 ppm nach tieferem Feld verschoben, wie es für die mit der Protonierung verbundenen Delokalisierung der positiven Ladung zu erwarten ist. Analoge Verhältnisse werden

⁴⁾ Bei einer Senkung der Konzentration von 0,5 auf 0,1 Mol/l werden folgende Änderungen der δ -Werte beobachtet: Sechsring-Protonen: $\Delta\delta_A = +0,01$ ppm, $\Delta\delta_B = +0,03$ ppm; Fünfring-Protonen: $\Delta\delta_{A'} \approx \Delta\delta_{B'} = +0,005$ ppm.

⁵⁾ F. GERSON, E. HEILBRONNER, N. JOOP & H. ZIMMERMANN, *Helv.* 46, 1940 (1963).

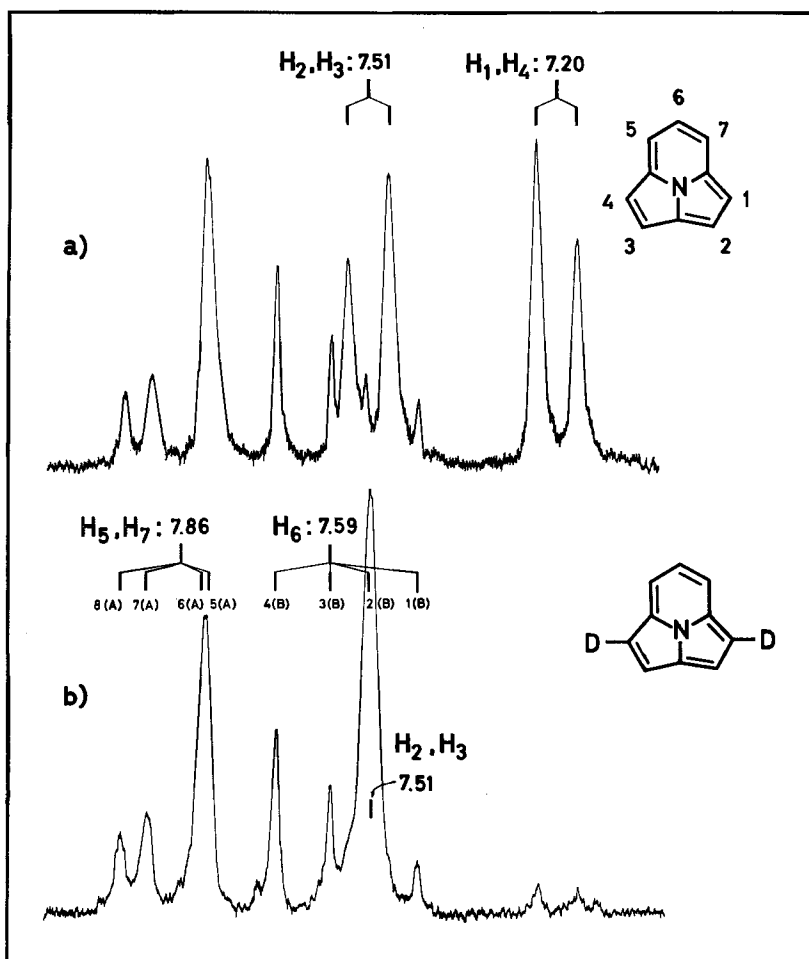


Fig. 1. Protonenresonanz-Spektren: a) des Cycl[3.2.2]azins; b) des 1,4-Dideutero-cycl[3.2.2]azins
Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff

bei der Protonierung des Azulens beobachtet⁶⁾. (Methylen-Signal: $\delta = 4,37$ ppm; Verschiebung der mittleren Lage des Spektrums der übrigen Protonen um ca. 0,8 ppm nach niedrigerem Feld.)

Leider erfordern die Protonenresonanz-Messungen relativ zu den UV.-Untersuchungen viel höhere Konzentrationen, so dass in stark sauren Medien, neben der konjugaten Säure II, merkbare Mengen an Umwandlungsprodukten entstehen⁵⁾, deren Natur im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde. Die Bildung solcher Produkte beeinträchtigt die Deutung der Protonenresonanz-Spektren von II in sauren Medien. Das am wenigsten verfälschte der von uns aufgenommenen

⁶⁾ S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 82, 997 (1960); Canad. J. Chem. 40, 1777 (1962); DORIS MEUCHE, D. H. REID, B. B. MOLLOY & E. HEILBRONNER, Helv. 46 (1963), im Druck.

Spektren ist in Fig. 2 abgebildet. Die Intensität des Methylen-Signals übertrifft den zu erwartenden Wert für zwei Protonen, da offensichtlich ein Umwandlungsprodukt von II bei gleichem Feld absorbiert. Damit stimmt die Beobachtung überein, dass dieses Signal bei 4,72 ppm auch in Deuterioschwefelsäure-Lösung nicht vollständig verschwindet, sondern als breite Bande kleiner Intensität bestehen bleibt.

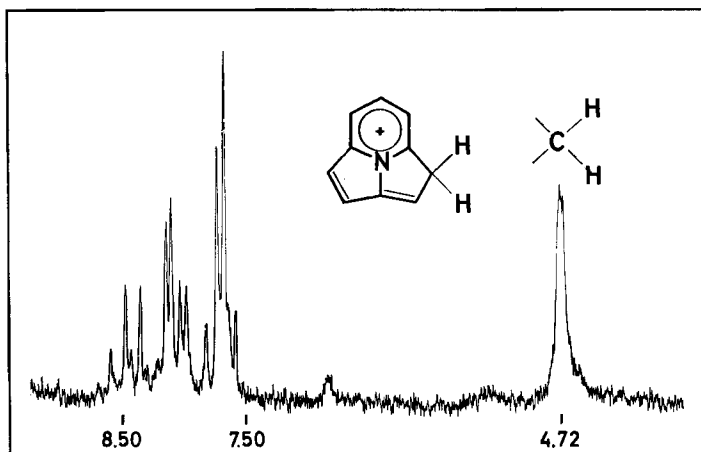


Fig. 2. Protonenresonanz-Spektrum der konjugaten Säure II des Cycl [3.2.2]azins
Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure

Die Stellung der Methylen-Gruppe 1 bzw. 4, so wie sie in Formel II postuliert wurde, lässt sich nicht direkt aus dem Protonenresonanz-Spektrum ableiten, sondern geht aus folgenden theoretischen und experimentellen Resultaten hervor:

Prinzipiell stehen für die Protonierung die vier Zentren $\mu = 1, 2, 5$ und 6 zur Diskussion. In Tab. 2 sind die HÜCKEL'schen Atomlokalisierungsenergien A_{μ}^{\ominus} ⁷⁾ angegeben, die für das isokonjugierte Modell von I ($\alpha_N = \alpha$) und für ein Modell, in welchem das Stickstoffzentrum als Elektronensenke figuriert ($\alpha_N = \alpha + 1,5 \beta$), berechnet wurden. Die Sequenz

$$A_1^{\ominus} < A_2^{\ominus} < A_5^{\ominus} < A_6^{\ominus}$$

bleibt im untersuchten Bereich, $\alpha_N = \alpha$ bis $\alpha + 1,5 \beta$, erhalten. In allen Fällen ergibt sich, dass die Stellung 1 (bzw. 4) die kleinste Atomlokalisierungsenergie aufweist und somit für die Protonierung der bevorzugte Ort sein dürfte.

In Fig. 1b ist das Protonenresonanz-Spektrum des deuterierten Cycl[3.2.2]azins dargestellt, das anhand einer 0,5 M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wurde⁸⁾. Wie ein Vergleich dieses Spektrums (Fig. 1b) mit jenem der nicht deuterierten Verbindung I (Fig. 1a) zeigt, verschwindet als Folge der Deuterierung das B'-Signal ($\delta = 7,20$ ppm) des A'B'-Systems, während das A'-Dublett ($\delta = 7,51$ ppm) zu einem Singlett zusammenfällt. Die beiden Fünfring-Protonen, die zum B'-Signal Anlass geben, werden in Deuterioschwefelsäure gegen Deuteronen ausgetauscht. (Siehe exper. Teil.) In Analogie zu bekannten Fällen⁶⁾ darf man annehmen, dass

⁷⁾ G. W. WHELAND, J. Amer. chem. Soc. 64, 900 (1942).

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. A. MELERA vom Laboratorium der VARIAN AG, Zürich, für die Aufnahme des Spektrums.

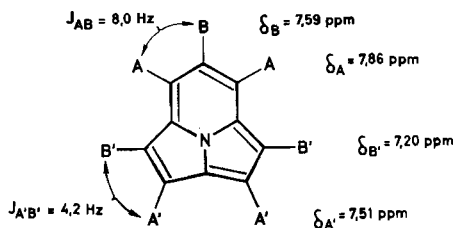
der Austausch über das der konjugaten Säure II entsprechende Zwischenprodukt III verläuft, so dass im dideutierten Produkt diejenigen Stellungen durch Deuterium markiert sind, an denen die Protonierung erfolgt. Dies führt zur Struktur eines

Tabelle 2. Atomlokalisierungs-Energien A_μ^{\ominus} des Cycl[3.2.2]azins in $-\beta$ -Einheiten

μ	1	2	5	6
$\alpha_N = \alpha$	1,924	2,160	2,285	2,388
$\alpha_N = \alpha + 1,5 \beta$	2,108	2,253	2,291	2,402

1,4-Dideutero-cycl[3.2.2]azins (IV) für die Dideutero-Verbindung. Das B'-Signal des A'B'-Systems muss demnach den Protonen in Stellungen 1 und 4, das A'-Signal jenen in Stellungen 2 und 3 zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird durch die Ergebnisse der Analyse der Hyperfeinstruktur der Elektronspinresonanz-Spektren von Radikal-Anionen aus I und IV⁹⁾ bestätigt.

B) Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den Ladungsdichten Δq_μ . In Tab. 3 sind die Ladungen $\Delta q_\mu = 1 - q_\mu$ ($q_\mu = \pi$ -Elektronendichten) angegeben, die für die Zentren des Cyclazins I in HÜCKEL'scher Näherung berechnet wurden. Die relative Sequenz der Δq_μ -Werte ist von der Wahl der Stickstoffparameter $\alpha_N = \alpha + h\beta$ für $0 \leq h \leq 1,5$ unabhängig. Die Ladungen Δq_μ lassen sich eindeutig mit den gemessenen δ -Werten korrelieren, wenn man annimmt, dass die relative chemische Verschiebung der einzelnen Protonen von I in erster Linie durch die π -Elektronendichte des Kohlenstoffzentrums, an das sie gebunden sind, bedingt wird. Die Struktur des Cyclazins I, ein Perimeter durchkonjugierter, sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome, welcher durch



ein zentralgelegenes ebenfalls sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom weitgehend planar gehalten wird, lässt eine solche Annahme plausibel erscheinen, da ein solches Modell keine wesentlichen Unterschiede des Ringstrom-Einflusses auf die verschiedenen Protonen erwarten lässt.

Diese Zuordnung bestätigt die Ergebnisse des Abschnittes A. Es sei bemerkt, dass diese Übereinstimmung darauf zurückzuführen ist, dass die «chemical non-

⁹⁾ 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).

crossing rule»¹⁰⁾ für die Stellungen 1 und 4 gilt, obschon dies bei nicht alternierenden Systemen im allgemeinen nicht immer zutrifft.

Wir glauben, dass dadurch die Zuordnung der Protonenresonanz-Signale zu den einzelnen Protonen von I, die im folgenden Schema zusammengefasst ist, und der Struktur II zur konjugaten Säure von I gesichert ist.

Tabelle 3. Ladung Δq_μ und chemische Verschiebungen (δ -Werte) der Protonen des Cycl[3.2.2]azins $\Delta q_\mu = 1 - q_\mu$ (das Vorzeichen von Δq_μ entspricht demjenigen der Ladung)

μ	Δq_μ				δ ppm	
	$h = 0$	0,5	1,0	1,5		
1,4	-0,168	-0,150	-0,133	-0,118	7,20	B'
2,3	-0,062	-0,057	-0,052	-0,047	7,51	A'
5,7	+0,003	+0,001	-0,001	-0,002	7,86	A
6	-0,043	-0,028	-0,018	-0,010	7,59	B

Experimenteller Teil

1. *Protonenresonanz-Spektren.* Die Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer aufgenommen, wobei für die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff Tetramethylsilan als interner Standard diente (Fig. 1a und 1b). Bei den Lösungen in Schwefelsäure beziehen sich die δ -Werte auf eine 1-proz. Lösung von Tetramethylsilan in Tetrachlorkohlenstoff als externer Standard (Fig. 2).

2. *Deuterierung des Cycl[3.2.2]azins (I).* Die Lösung von 75 mg Cyclazin I in 1 g Deuterioschwefelsäure (FLUKA, Buchs, St. Gallen) wurde in ca. 15 ml eiskaltes schweres Wasser gegossen und die verdünnte schwefelsaure Lösung in der Kälte mehrere Male mit reinem Pentan ausgeschüttelt, wobei man die Säure mit fester Pottasche bis $\text{pH} \approx 1$ neutralisierte. Die vereinigten Pentan-Auszüge (ca. 200 ml) wurden dreimal mit kleinen Mengen schweren Wassers gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das sublimierte Rohprodukt (0,01 Torr, 25°; Ausbeute 12 mg) bestand, wie aus dem Massenspektrum hervorgeht, aus 79% 1,4-Dideutero-cycl[3.2.2]azin (IV), 19% 1-Deutero-cycl[3.2.2]azin und 2% unverändertem Cycl[3.2.2]azin. Das Protonenresonanz-Spektrum der Fig. 1b bestätigt diese Resultate. (Deuterierungsgrad in Stellungen 1 und 4 $\approx 90\%$.)

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The NMR. spectra of cycl[3.2.2]azin (I), its conjugate acid II and its 1,4-dideutero derivative IV have been analysed. The observed signals have been assigned to their respective protons.

Department of Chemistry,
University of Oregon, Eugene, Oregon
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹⁰⁾ R. D. BROWN, Trans. Farad. Soc. 45, 296 (1949); Quart. Rev. 6, 63 (1952).