

Nous remercions M. le Professeur B. SUSZ, Directeur du Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, et M. le Professeur M. MOUSSERON, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, des grandes facilités qu'ils nous ont accordées dans nos recherches expérimentales; nous sommes reconnaissants aussi à M. CH. HERSCHMANN, Ancien Chef de Travaux de Chimie technique de l'Université de Genève, de son aide précieuse.

#### RÉSUMÉ

On a examiné les spectres IR. et RAMAN de solutions d'oléfines, ozonées de manière à contenir des concentrations suffisamment élevées en produits d'ozonation: aldéhydes et ozonide (produit principal).

Dans le cas des anétholes *cis* et *trans* et du styrène, les solutions ozonées accusent en IR. une bande carbonyle, vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ , due respectivement aux aldéhydes anisique et benzoïque, et une bande forte ( $1100$  et  $1060\text{ cm}^{-1}$  respectivement) se rapportant à l'ozonide. Les spectres RAMAN ne présentent que la raie carbonyle correspondante à l'exclusion de la raie vers  $1100\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ , ce qui atteste une fois de plus l'inactivité en RAMAN de la liaison ozonique.

Dans le cas de l'estragole, le spectre IR. de la solution ozonée présente la bande carbonyle ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique et une bande d'ozonide forte ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre RAMAN ne présente ni raie d'ozonide, ni raie carbonyle. L'absence de cette dernière raie est liée à l'absence de conjugaison dans l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique, alors que la conjugaison dans l'aldéhyde anisique (et dans les anétholes) exalte l'intensité des raies RAMAN correspondant au noyau aromatique (vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) et au système insaturé ( $1700\text{ cm}^{-1}$  pour C=O et  $1637$  ou  $1653\text{ cm}^{-1}$  pour C=C).

Les spectres RAMAN des solutions non ozonées et ozonées du couple O-méthylisoeugénol et O-méthyleugénol donnent lieu au même phénomène.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

### 251. Tieftemperatur - Elektronspinresonanz-Spektren der Anionen des Cycl[3,2,2]azins und des 1,4-Dideutero-cycl[3,2,2]azins

von F. Gerson<sup>1)</sup> & J. D. W. van Voorst<sup>2)</sup>

(24. VIII. 63)

Cycl[3,2,2]azin (I), der einzige bekannte Vertreter der Cyclazine<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> wurde von WINDGASSEN, SAUNDERS & BOEKELHEIDE<sup>4)</sup> dargestellt. Das UV.-Absorptionsspektrum und die Basizität sowie das Protonenresonanz-Spektrum des Cyclazins I sind vor kurzem gemessen und diskutiert worden<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>2)</sup> Laboratorium voor Fysische Chemie, Universiteit van Amsterdam, Niederlande.

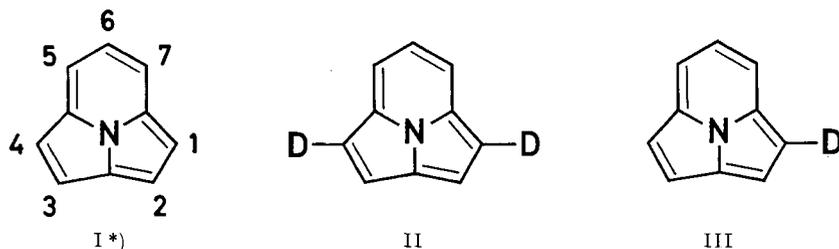
<sup>3)</sup> R. D. BROWN & B. A. COLLIER, *Molecular Physics* 2, 158 (1959).

<sup>4)</sup> R. J. WINDGASSEN JR., W. H. SAUNDERS JR. & V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1459 (1959).

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

<sup>6)</sup> V. BOEKELHEIDE, F. GERSON, E. HEILBRONNER & DORIS MEUCHE, *Helv.* 46, 1951 (1963).

Die Molekel I lässt sich mit Alkalimetallen in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung zu einem Radikal-Anion reduzieren, dessen Elektronenspinresonanz (ESR.)-Spektrum bei Zimmertemperatur aufgenommen wurde<sup>7)</sup>. Ein Verfahren (MO-CI), das von HÜCKEL'schen MO's (HMO's) ausgeht und die Konfigurationswechselwirkung zwischen dem Grundzustand und den einfach angeregten Zuständen berücksichtigt, ergab Spindichten, die qualitativ mit den gemessenen Kopplungskonstanten übereinstimmen<sup>7)</sup>. Den gleichen Grad der Übereinstimmung erhält man mittels der Methode von McLACHLAN (ML)<sup>8)</sup>, die zur Verfeinerung der einfachen HMO-Theorie Atom-Atom-Polarisierbarkeiten verwendet, welche aus den HMO's berechnet werden<sup>9)</sup>. Nach beiden Verfahren (MO-CI und ML) resultieren für die in der Symmetrieebene der Molekel I liegenden Zentren ( $\mu = 6$  und N) negative Spindichten, während das HMO des ungepaarten Elektrons dort eine Knotenebene aufweist (vgl. Tab. 1).



\*) Die Numerierung der einzelnen Stellungen des Cycl[3,2,2]azins, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, stimmt mit der Numerierung in den Ref. 3), 4), 5) und 6) überein und ist von jener in der Ref. 7) verschieden.

Die Halbwertsbreiten der beobachteten Linien<sup>7)</sup> betragen ca. 0,12 Gauss mit  $\text{Na}^\oplus$  und ca. 0,20 Gauss mit  $\text{K}^\oplus$  als Gegenion. Eine solche Verbreiterung der Linien kann durch eine unaufgelöste Hyperfein-Aufspaltung bewirkt werden, die von der Assoziation des Alkali-Kations mit dem Anion herrührt<sup>10)</sup>. Es ist bekannt, dass sich das Assoziationsgleichgewicht



( $\text{Ar}^\ominus$  = aromatisches Radikal-Anion;  $\text{Me}^\oplus$  = Alkalimetall-Gegenion) mit sinkender Konzentration und steigendem Solvatationsgrad der Ionen nach links verschiebt<sup>11)</sup>.

<sup>7)</sup> N. M. ATHERTON, F. GERSON & J. N. MURRELL, *Molecular Physics* 6, 265 (1963).

<sup>8)</sup> A. D. McLACHLAN, *Molecular Physics* 3, 233 (1960).

<sup>9)</sup> Nach McLACHLAN<sup>8)</sup> lässt sich die Spindichte  $q_\mu$  am Zentrum  $\mu$  eines Radikals durch die Formel

$$q_\mu = c_{o\mu}^2 - \lambda \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu} c_{o\nu}^2$$

approximieren. Darin bedeuten  $c_{o\mu}$  und  $c_{o\nu}$  die Koeffizienten des HMO's des ungepaarten Elektrons und  $\pi_{\mu\nu}$  die Atom-Atom-Polarisierbarkeiten (für die Definition von  $\pi_{\mu\nu}$  vgl., z. B., A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory*, J. Wiley & Sons, Inc., 1961, S. 112).  $\lambda$  ist eine wählbare empirische Konstante, die gleich 1, 2  $\beta$  gesetzt wird. Im Falle des Anions des Cycl[3,2,2]azins sind für die Berechnung der HMO's die Stickstoff-Parameter  $\alpha_N = \alpha_C + 0,5\beta_{CC}$  und  $\beta_{CN} = \beta_{CC}$  verwendet worden. (Private Mitteilung von Dr. I. BERNAL, der diese Berechnung ausführte.)

<sup>10)</sup> N. M. ATHERTON & S. I. WEISSMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1330 (1961).

<sup>11)</sup> J. DIELEMAN, Thesis, Freie Universität, Amsterdam 1962; J. DIELEMAN & G. J. HOIJTINK, in Vorbereitung.

Der Solvatationsgrad wird erhöht, wenn die Grösse des Kations abnimmt, oder/und die Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels zunimmt. Nicht assoziierte Radikal-Anionen lassen sich demzufolge erhalten, wenn man für die Reduktion Lithium (anstelle von Natrium oder Kalium) verwendet und bei genügend tiefen Temperaturen (Erhöhung der DK des Lösungsmittels) arbeitet. Auf diese Art konnte die Auflösung – verglichen mit jener der früher aufgenommenen ESR.-Spektren des Cycl-[3,2,2]azin-Anions<sup>7)</sup> – erheblich verbessert werden.

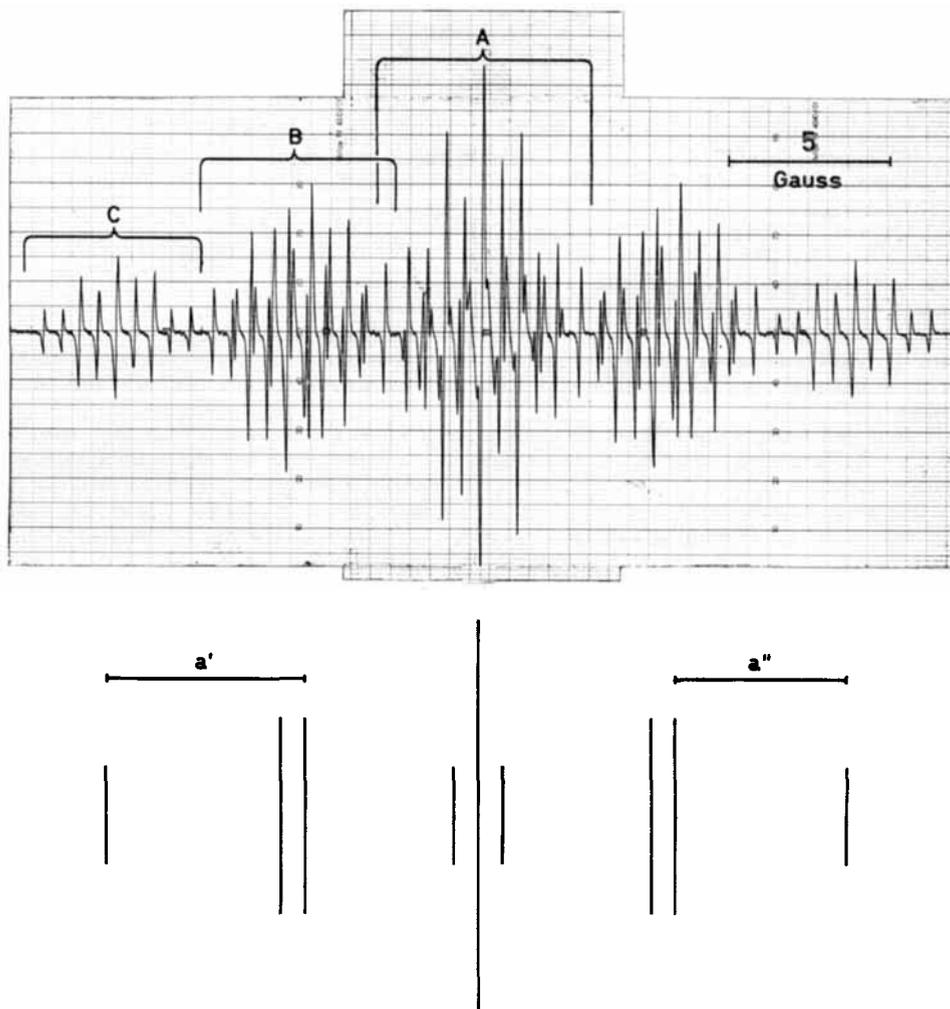


Fig. 1. ESR.-Spektrum des Anions des Cycl[3,2,2]azins dargestellt mit Lithium in Dimethoxyäthan (Temperatur:  $-60^{\circ}$ )

Die durch A, B und C markierten Teile des Spektrums sind in Fig. 2 unter entsprechenden Buchstaben reproduziert. Unter dem Spektrum die neun Hyperfein-Komponenten, welche sich aus der Aufspaltung durch die zwei grössten Kopplungskonstanten ergeben ( $a' = 6,02$ ;  $a'' = 5,34$  Gauss)

Die bisherige Zuordnung von drei Kopplungskonstanten zu den drei Paaren äquivalenter Protonen in I stützte sich auf die Spindichten, welche sich aus der MO-theoretischen Berechnung ergaben<sup>7)</sup>. Um diese Zuordnung experimentell zu sichern, ist auch das ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des 1,4-Dideutero-cycl-[3,2,2]azins (II) aufgenommen worden.

**Experimentelle Ergebnisse.** – In Fig. 1 ist das ESR.-Spektrum des Anions des Cycl[3,2,2]-azins abgebildet (Temperatur:  $-60^\circ$ ; VARIAN V-4500-Spektrometer). Das Radikal-Anion wurde mit Lithium in 1,2-Dimethoxyäthan dargestellt. Fast alle Hyperfein-Komponenten desjenigen ESR.-Spektrums, das bei Zimmertemperatur und mit  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  als Gegenion erhalten worden war<sup>7)</sup>, spalten sich unter den veränderten Bedingungen in weitere Linien auf. Durch die Verwendung eines «Superheterodyne Adapter»-Zusatzgerätes liess sich darüber hinaus nochmals eine Verbesserung der Auflösung erzielen. Das Spektrum, welches in Fig. 2 abgebildet ist, wurde unter solchen optimalen Bedingungen aufgenommen. Der kleinste gemessene Linienabstand beträgt 0,05 Gauss und die Halbwertsbreite der Linien 0,03–0,04 Gauss.

Die Hyperfein-Aufspaltung kann mittels der in Tab. 1 angegebenen Kopplungskonstanten in befriedigender Weise interpretiert werden. Die beiden grössten Kopplungskonstanten zweier Paare äquivalenter Protonen ( $a' = 6,02$  und  $a'' = 5,34$  Gauss) ergeben neun Hyperfein-Komponenten (Fig. 1, unten). Jede dieser neun Komponenten spaltet sich durch Wechselwirkung mit dem dritten Paar äquivalenter Protonen (Kopplungskonstante  $a''' = 1,13$  Gauss) sowie mit dem einzelnen Proton in Stellung 6 ( $a_6 = 1,20$  Gauss) und dem Stickstoffkern ( $a_N = 0,60$  Gauss) in eine weitere Anzahl von Linien auf. Ein solches Aufspaltungs-Schema ist für die äusserste der Hyperfein-Komponenten in Fig. 2C dargestellt und mit der entsprechenden Linien-Gruppe verglichen. Die gute Übereinstimmung der rekonstruierten mit der experimentellen Hyperfein-Struktur, welche an dieser Linien-Gruppe demonstriert wird, kann auch für die zwei übrigen Gruppen beobachtet werden.

Fig. 3 und 4 zeigen das ESR.-Spektrum des Anions eines Deuterierungs-Produktes, das aus Cycl[3,2,2]azin erhalten wurde<sup>6)</sup>. Die Darstellung des Anions und die Aufnahme des Spektrums erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie für die undeuterte Verbindung I. In Analogie zu den Fig. 1 und 2 ist das in seiner Gesamtlänge reproduzierte Spektrum der Fig. 3 ohne, dasjenige der Fig. 4 unter Verwendung des «Superheterodyne Adapter»-Zusatzgerätes aufgenommen worden. Die Protonenresonanz- und Massen-Spektren des Deuterierungs-Produktes zeigen, dass es aus 79 Proz. 1,4-Dideutero-cycl[3,2,2]azins (II), 19 Proz. 1-Deutero-cycl[3,2,2]azins (III) und 2 Proz. der unveränderten Verbindung I besteht<sup>6)</sup>. Um die Hyperfein-Struktur des ESR.-Spektrums zu deuten, wurde das Verhältnis der Konzentrationen der Anionen aus II und III als 4:1 angenommen und der Anteil des undeuterten Anions aus I vernachlässigt.

Die beiden grössten Kopplungskonstanten zweier Paare äquivalenter Protonen ( $a' = 6,02$  und  $a'' = 5,34$  Gauss) ergeben wiederum neun Hyperfein-Komponenten (Fig. 3). Von den übrigen drei Kopplungskonstanten werden jene des Protons in Stellung 6 ( $a_6 = 1,20$  Gauss) und des Stickstoffkerns ( $a_N = 0,60$  Gauss) durch die Deuterierung nicht verändert. Hingegen muss der Wert der

Tabelle 1. *Kopplungskonstanten und Spindichten des Anions des Cycl[3,2,2]azins*

Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die früher<sup>7)</sup> gemessenen Kopplungskonstanten. HMO = HÜCKEL'sches Orbital; MO-CI = Methode der Konfigurationswechselwirkung<sup>7)</sup>; ML = Verfahren von McLACHLAN<sup>8)</sup>)

Kopplungskonstanten in Gauss		Spindichten $\rho_\mu$			
		Zentrum $\mu$	HMO	MO-CI	ML
$a'$	6,02 (6,02)	5,7	0,181	+ 0,233	+ 0,239
$a''$	5,34 (5,42)	2,3	0,181	+ 0,222	+ 0,233
$a'''$	1,13 (1,18)	1,4	0,069	+ 0,027	+ 0,045
$a_6$	1,20 (1,18)	6	0	– 0,068	– 0,072
a	0,60 (0,59)	N	0	– 0,009	– 0,017

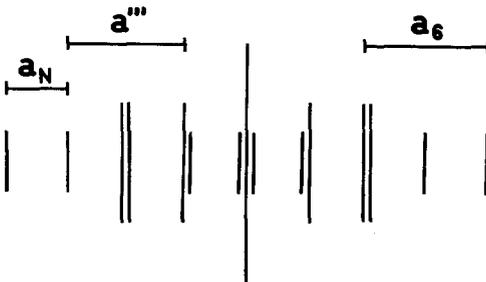
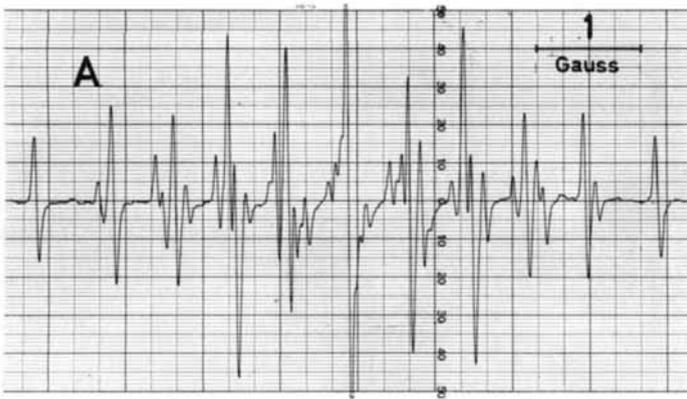


Fig. 2. ESR.-Spektrum des Anions des Cycl[3,2,2]azins, aufgenommen unter Verwendung des «Superheterodyne Adapter»-Zusatzgerätes

Darstellung des Anions und Aufnahme-Temperatur wie für das Spektrum der Fig. 1. Die Buchstaben A, B und C beziehen sich auf die in Fig. 1 markierten Teile des Spektrums. Unter dem Spektrum der Fig. 2C die rekonstruierte Hyperfein-Struktur ( $a''' = 1,13$ ;  $a_6 = 1,20$ ;  $a_N = 0,60$  Gauss)

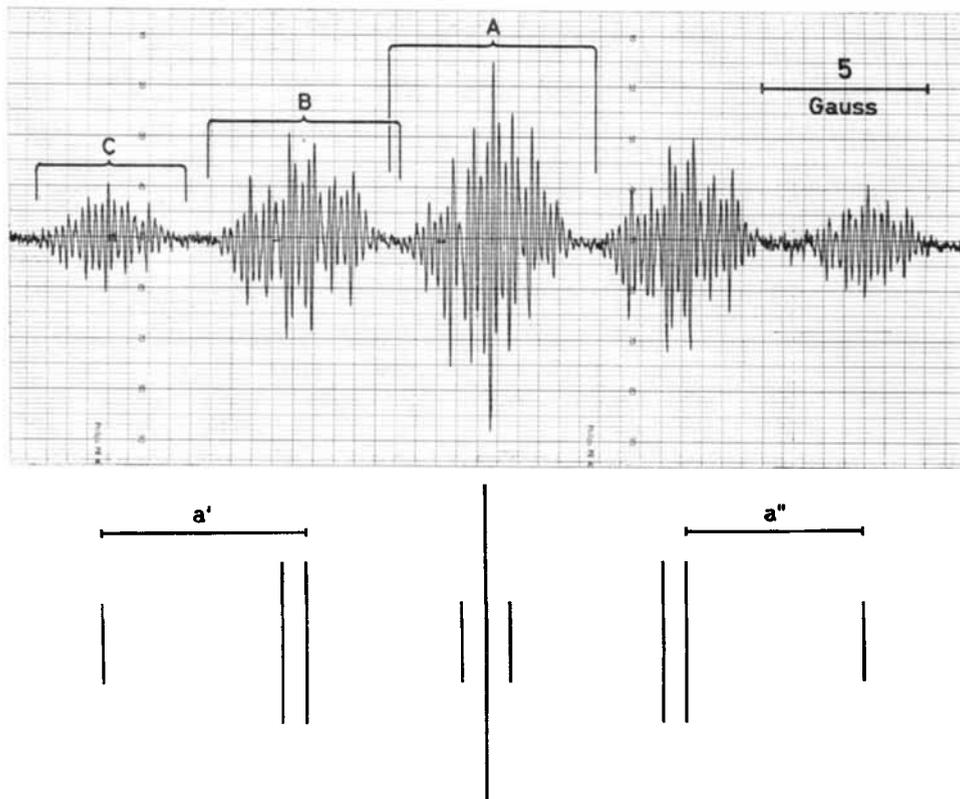


Fig. 3. ESR.-Spektrum des Anions des 1,4-Dideutero-cycl[3,2,2]azins (mit einem Anteil von ca. 20 Proz. des Anions des 1-Deutero-cycl[3,2,2]azins)

Experimentelle Bedingungen wie für das Spektrum der Fig. 1. Die durch A, B und C markierten Teile des Spektrums sind in Fig. 4 unter entsprechenden Buchstaben reproduziert. Die neun Hyperfein-Komponenten rühren von den gleichen Kopplungen her wie jene der Fig. 1 ( $a' = 6,02$ ;  $a'' = 5,34$  Gauss)

Kopplungskonstante des dritten Paares äquivalenter Protonen ( $a''' = 1,13$  Gauss) mit dem Faktor 0,1535 (Verhältnis der  $g$ -Werte des Deuterons und des Protons) multipliziert werden, so dass eine neue Kopplungskonstante  $a_D = 0,17(3)$  resultiert. Das Schema der Hyperfein-Aufspaltung für jede der neun Linien der Fig. 3 hängt nun davon ab, ob es sich um ein Anion der Dideutero-(II) oder der Monodeutero-Verbindung (III) handelt. In Fig. 4C sind solche Schemata für die Anionen aus II und III graphisch dargestellt, wobei die relative Intensität der Linien dem Verhältnis 4:1 der Konzentrationen der beiden Anionen entspricht. Überlagert man die zwei schematischen Teilspektren, so erhält man eine befriedigende Übereinstimmung mit dem aufgenommenen Spektrum, wie dies aus dem Vergleich mit der äussersten Linien-Gruppe hervorgeht (Fig. 4C).

**Diskussion der Resultate.** – Um die relativ einfache Hyperfein-Struktur des früher aufgenommenen Spektrums<sup>7)</sup> zu erklären, mussten innerhalb der Grenzen der damals erzielten Auflösung folgende scheinbare Entartungen postuliert werden (vgl. eingeklammerte Werte der Tab. 1):

- 1) Die Differenz der beiden grössten Kopplungskonstanten von zwei Paaren äquivalenter Protonen ergibt die Stickstoff-Kopplungskonstante:  $a' - a'' \approx a_N$ .

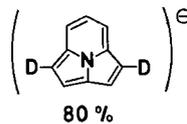
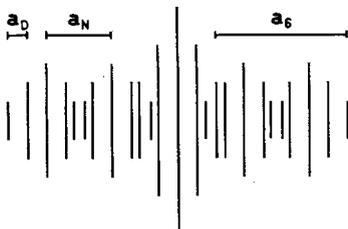
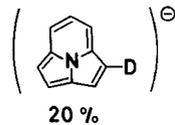
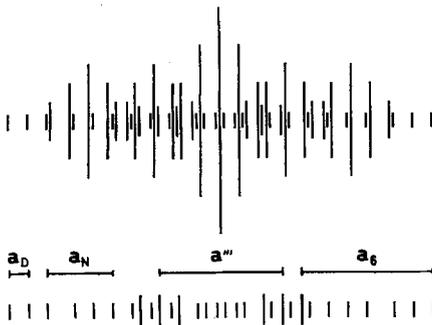
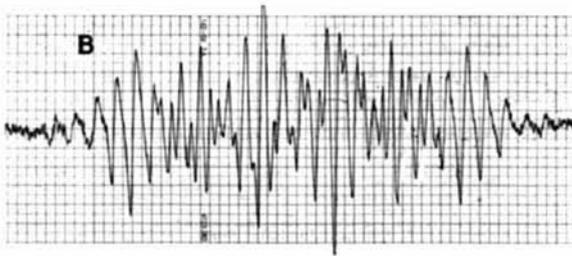
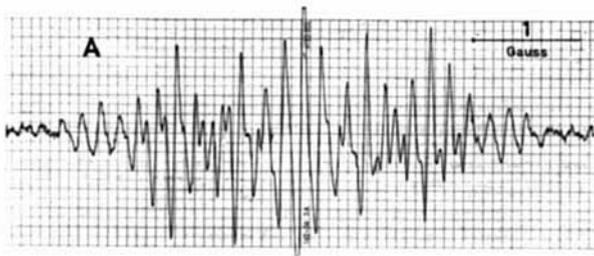


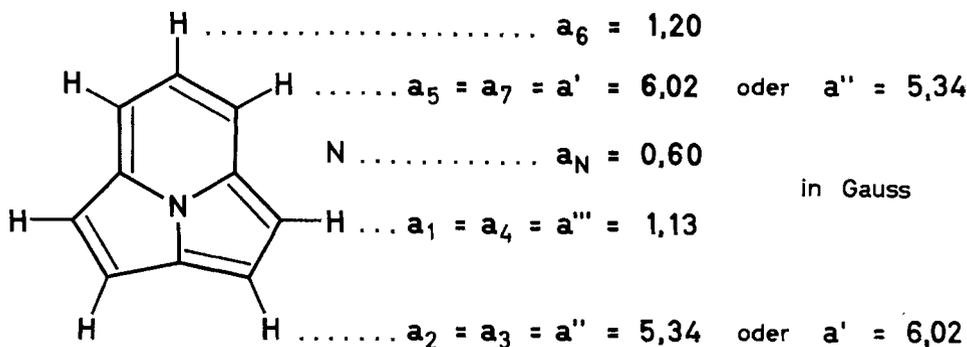
Fig. 4. ESR-Spektrum des Anions des 1,4-Dideutero-cycl-[3,2,2]azins (20 proz. Anteil der Monodeutero-Verbindung)

Experimentelle Bedingungen wie für das Spektrum der Fig. 2. Die Buchstaben A, B und C beziehen sich auf die in Fig. 3 markierten Teile des Spektrums. Unter dem Spektrum der Fig. 4C die rekonstruierte Hyperfeinstruktur ( $a''' = 1,13$ ;  $a_D = 0,17$ ;  $a_6 = 1,20$ ;  $a_N = 0,60$  Gauss)

- 2) Die Kopplungskonstante des dritten Protonen-Paares und jene des Protons in Stellung 6 sind gleich:  $a''' \approx a_6$ . Dies führt dazu, dass es praktisch drei scheinbar äquivalente Protonen gibt.
- 3) Die letzterwähnten Kopplungskonstanten sind zweimal so gross wie jene des Stickstoffkerns:  $a''' \approx a_6 \approx 2a_N$ .

*Die Verbesserung der Auflösung hebt die Entartungen 1) und 2) auf, die durch Überlappung der Hyperfein-Linien vorgetäuscht worden waren. Hingegen bleibt die Entartung  $a_6 \approx 2a_N$  innerhalb der Grenzen der erzielten experimentellen Auflösung bestehen.*

Als ein Erfolg der Theorie kann die experimentelle Bestätigung der Zuordnung der kleinsten Kopplungskonstanten eines Protonen-Paares ( $a''' = 1,13$  Gauss) zu den äquivalenten Protonen in Stellungen 1 und 4 gebucht werden<sup>7)</sup>, da alle verwendeten theoretischen Verfahren (HMO, MO-CI, ML; vgl. Tab. 1) für die entsprechenden Kohlenstoffzentren ( $\mu = 1,4$ ) eine viel kleinere Spindichte ergeben als für die anderen äquivalenten Zentren ( $\mu = 2,3$  und  $5,7$ ). Indem sich die Kopplungskonstanten  $a_6 = 1,20$  und  $a_N = 0,60$  Gauss eindeutig dem Proton in Stellung 6 bzw. dem Stickstoffkern zuordnen lassen, bleibt einzig die Entscheidung offen, zu welchem der beiden restlichen Paare äquivalenter Protonen in Stellungen 2 und 3 oder 5 und 7 die Kopplungskonstanten  $a' = 6,02$  bzw.  $a'' = 5,34$  Gauss gehören. Mangels experimenteller Information kann sich die Zuordnung in diesem Fall einzig auf die Theorie stützen. Das HMO des ungepaarten Elektrons führt an den in Frage kommenden Zentren ( $\mu = 2,3$  bzw.  $5,7$ ) zur gleichen Dichte. Verfeinerte Methoden hingegen, wie z. B. die Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung zwischen dem Grundzustand und den einfach angeregten Zuständen (MO-CI)<sup>7)</sup> oder das Verfahren von McLACHLAN (ML)<sup>8)</sup> ergeben für diese Zentren ungleiche Spindichten ( $\rho_2 = \rho_3 < \rho_5 = \rho_7$ ; vgl. Tab. 1). Das Resultat macht zwar die vorgeschlagene Zuordnung<sup>7)</sup> der grösseren der beiden Kopplungskonstanten ( $a'$ ) zu den Protonen in den Stellungen 5 und 7 und der kleineren ( $a''$ ) zu jenen in Stellungen 2 und 3 wahrscheinlich, doch bleibt angesichts des geringen Unterschiedes in den berechneten Spindichten eine solche Zuordnung unsicher. Diese Unsicherheit wird noch dadurch verstärkt, dass der  $Q$ -Wert, welcher den linearen Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten und den Spindichten beschreibt ( $a_\mu = Q \cdot \rho_\mu$ ), für die Protonen des Sechsrings (5,7) und der Fünfringe (2,3) verschieden sein könnte<sup>12)</sup>.



<sup>12)</sup> I. BERNAL, P. H. RIEGER & G. K. FRAENKEL, J. chem. Physics 37, 1489 (1962).

Die den einzelnen Protonen und dem Stickstoffkern des Cycl[3,2,2]azins zugeordneten Kopplungskonstanten sind im Schema S. 2264 zusammengefasst.

Wir danken Herrn Prof. V. BOEKELHEIDE für die uns zur Verfügung gestellte Probe von Cycl[3,2,2]azin. Ausserdem möchten wir Herrn Dr. I. BERNAL für die Mitteilung seiner Resultate und Herrn R. SITTERS für die Mithilfe bei den Messungen unseren Dank aussprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt 2766) sowie von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, unterstützt.

#### SUMMARY

The electron spin resonance spectrum of the mononegative radical ion of cycl-[3,2,2]azine has been measured under conditions in which ionic association is negligible. Some of the apparent degeneracies observed previously were due to overlapping of lines and have been removed by improving the resolution.

The anion of 1,4-dideutero-cycl[3,2,2]azine has also been investigated. Its hyperfine structure confirms the theoretical assignment of the 1,4 proton coupling constant.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich und  
Laboratorium voor Fysische Chemie der  
Universiteit van Amsterdam

---

## 252. Lipide des Zentralnervensystems bei Wirbeltieren und einigen Wirbellosen

von C. G. Honegger und T. A. Freyvogel

(24. VIII. 63)

**I. Einleitung.** - Es ist bekannt, dass die experimentelle Demyelinisierung (EAE) mit Nervengewebe und FREUND'schem Adjuvans bei Säugern und Vögeln gelingt, dass sie hingegen bei Schlangen und anderen Poikilothermen nicht zustande kommt<sup>1)</sup>. Es stellt sich die Frage, ob zwischen dieser Erscheinung und der Zusammensetzung der Lipide im Zentralnervensystem eine Korrelation gefunden werden kann, da ein EAE auslösender Faktor in der besonders lipidreichen Myelinscheide lokalisiert ist. Wir untersuchten deshalb mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie die Lipide verschiedener Wirbeltiere, bei welchen eine Myelinscheide durchwegs vorhanden ist<sup>2)</sup> (bei *Cyclostomata* allerdings ist eine solche nur bei den Kolossalfasern bekannt), und im Vergleich dazu die Lipide einiger Wirbellosen, bei welchen eine eigentliche Myelin-

---

1) E. C. ALVORD, in Allergic Encephalomyelitis, ed. by M. W. KIES & E. C. ALVORD, p. 220, Thomas Publ. 1959.

2) S. R. CAJAL, Histologie du système nerveux de l'homme et des vertébrés, Band I, p. 276, Instituto Roman y Cajal, Madrid 1955.