

*Dipolmomentmessungen* (Tab. 2): Die Dielektrizitätskonstanten wurden bei 20,0° in Dioxanlösungen nach einer von WEISS [11] beschriebenen Methode gemessen. Die Auswertung erfolgte nach dem von GUGGENHEIM & SMITH vorgeschlagenen Verfahren (s. [12]). Als Dipolmeter wurde dasjenige der WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN WERKSTÄTTEN (Weilheim) Typ DM-01 mit einer Messzelle des Typs DFL-2 verwendet.

Der Autor dankt Herrn Dr. F. CALDERAZZO und Herrn J.-A. DEVERIN für wertvolle Diskussionen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. M. BIRMINGHAM, A. K. FISCHER & G. WILKINSON, *Naturw.* 42, 96 (1955).  
 [2] S. A. GIDDINGS, *Inorg. Chemistry* 3, 684 (1964).  
 [3] U.S. Patent 3220987 (1965); U.S. Patent 3226369 (1965).  
 [4] H. A. MARTIN & F. JELLINEK, *J. Organometal Chemistry* 8, 115 (1967).  
 [5] E. SAMUEL, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 3548.  
 [6] J.-J. SALZMANN & P. MOSIMANN, *Helv.* 50, 1831 (1967).  
 [7] A. F. REID, D. E. SCAIFE & P. C. WAILES, *Spectrochim. Acta* 20, 1257 (1964).  
 [8] A. F. REID & P. C. WAILES, *Austr. J. Chemistry* 18, 9 (1965).  
 [9] R. L. MARTIN & G. WINTER, *J. chem. Soc.* 1965, 4709.  
 [10] H. NÖTH, J. VOITLÄNDER & M. NUSSBAUM, *Naturw.* 47, 57 (1960).  
 [11] E. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* 287, 223 (1956).  
 [12] F. MOLL & E. LIPPERT, *Z. Elektrochemie*, 58, 853 (1954).

## 62. Das Protonenresonanzspektrum von orientiertem Furan in nematisch-kristallinflüssiger Lösung

von P. Diehl, C. L. Khetrpal und H. P. Kellerhals

Physikalisches Institut der Universität Basel

(1. III. 68)

*Summary.* The proton spectrum of furan oriented in the nematic phase of anisoleazophenyl-*n*-capronate has been analysed. The ratios of the various interproton distances as well as the orientation parameters and the signs of the indirect coupling constants for furan are determined.

**1. Einführung.** – Spektren orientierter Molekeln unterscheiden sich in charakteristischer Weise von Spektren, die in isotropen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Es tritt neben der indirekten Kopplung ( $J$ ) der magnetischen Momente, die über das Elektronensystem der Bindungen übertragen wird, die direkte Kopplung ( $D$ ) durch den Raum auf. Die direkte Kopplung hängt wie folgt vom Orientierungsgrad ( $S_{ij}$ ) der Molekel und vom Abstand ( $r_{ij}$ ) der Kerne ab:

$$D_{ij} = -\frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{4 \pi^2 r_{ij}^3} \cdot \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta_{ij} - 1 \rangle = -\frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{4 \pi^2 r_{ij}^3} \cdot S_{ij}.$$

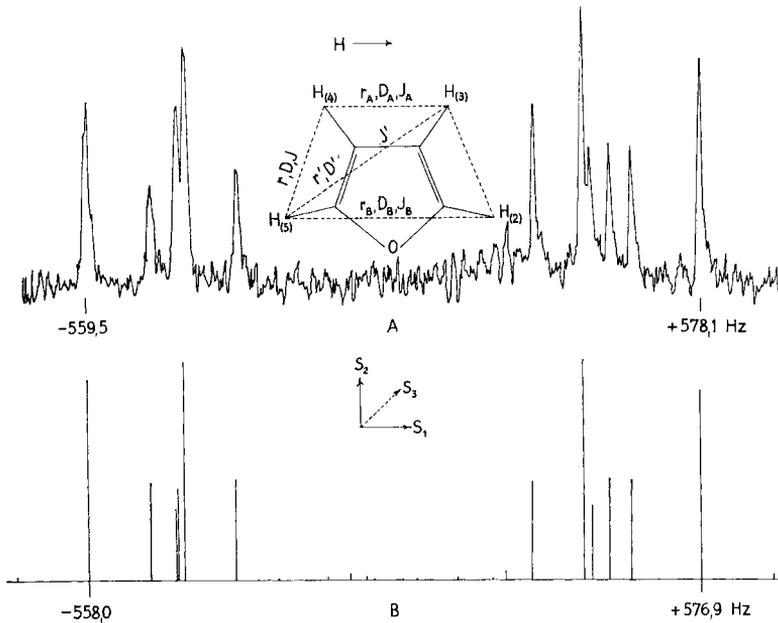
Dabei ist  $\vartheta_{ij}$  der Winkel zwischen der Magnetfeldrichtung und der Verbindungslinie der Kerne  $i$  und  $j$ .  $\gamma_p$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns  $p$ .

Aus dieser Abhängigkeit ist ersichtlich, dass die Kernresonanzspektroskopie orientierter Molekeln besonders geeignet ist für die Bestimmung oder Bestätigung der Geometrie von Molekeln.

Tritt in einer Molekel wenigstens eine direkte Kopplung mehr auf als die Zahl der unabhängigen Orientierungsparameter, so kann Information über seine Geometrie aus dem Kernresonanzspektrum erhalten werden. In einer Molekel ohne Symmetrie sollten deshalb mindestens 6 direkte Kopplungskonstanten messbar sein. Für Molekeln mit Symmetrie ist die Zahl der Orientierungsparameter kleiner, so dass die Bestimmung der Proportionen einfacher wird. Viele Untersuchungen sind deshalb an Molekeln mit 3- oder mehrzähligen Symmetrieachsen durchgeführt worden [1]. Ausserdem wurden Systeme mit  $D_{4h}$ -,  $D_{2h}$ -[2] und  $C_{2v}$ -[3] Symmetrie analysiert.

In der vorliegenden Arbeit soll das Protonenspektrum von orientiertem Furan analysiert und daraus die Form des Protonengerüsts von Furan, also eines Systems mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, diskutiert werden. (Die Nomenklatur ist aus der Figur ersichtlich.)

**2. Experimentelles.** – Es wurde eine Lösung von ungefähr 20 Mol-% Furan bei  $70^\circ$  in der nematischen Phase von Anisolazophenyl-*n*-Capronat hergestellt. Das Protonenspektrum von Furan wurde mit Hilfe eines VARIAN HR 60 Spektrometers aufgenommen. Aus mehreren Spektren ergab sich ein mittlerer Fehler der Linienlagen von  $\pm 1$  Hz.



Beobachtetes (A) und berechnetes (B) Kernresonanzspektrum von Furan, orientiert in Anisolazophenyl-*n*-Capronat  
Temperatur:  $70^\circ$ ; Konzentration von Furan:  $\sim 20$  Mol-%

**3. Die Analyse des Spektrums.** – Die Hamilton-Funktion des 4-Spin-Systems ( $AA'BB'$ ) wurde in einer früheren Arbeit angegeben [3]. Es zeigte sich, dass für vernachlässigbar kleine chemische Verschiebung und indirekte Kopplung eine analytische Darstellung der Linienlagen und der Intensitäten als Funktion der direkten Kopplungskonstanten möglich ist. Das Spektrum von Furan (Fig. A) wurde deshalb

wie folgt analysiert: Unter der oben erwähnten vereinfachenden Annahme wurde eine erste Näherung des Systems berechnet. Darauf wurden bekannte indirekte Kopplungskonstanten berücksichtigt und die chemische Verschiebung in Schritten eingeführt. Diese Rechnungen wurden auf einem Computer Univac 1107 auf Grund einer abgeänderten Version des Programms Frequent IV durchgeführt. Der mittlere Fehler der Linienlage des endgültigen berechneten Spektrums (Fig. B) verglichen mit dem experimentellen Spektrum betrug 0,9 Hz. Die Resultate der Analyse sind in einer Tabelle zusammengestellt.

*Direkte Kopplungen, Verhältnisse von Proton-Proton-Distanzen  
und Orientierungsparameter für Furan (Fig. A und B)*

( $J_A = +3,4$  Hz,  $J_B = +1,6$  Hz,  $J = +1,8$  Hz,  $J' = +0,8$  Hz,  $\delta = 68$  Hz)

Parameter	Mikrowellendaten [4]	NMR.-Daten
$D_A$	–	– 86,3 Hz
$D_B$	–	– 27,4 Hz
$D$	–	– 275,2 Hz
$D'$	–	– 41,0 Hz
$(r_B/r_A)$	1,485	$1,47 \pm 0,02$
$(r/r_A)$	0,994	$0,98 \pm 0,02$
$(r'/r_A)$	1,571	$1,56 \pm 0,02$
$S_1$	–	$0,0151 \pm 0,0004$
$S_2$	–	$0,0469 \pm 0,0003$
$S_3$	–	– 0,0620

**4. Resultate. – 4.1. Die Vorzeichen der indirekten Kopplungen.** Es zeigte sich im Verlauf der Analyse, dass es nötig war, für die beiden Kopplungsarten  $J$  und  $D$  entgegengesetzte Vorzeichen anzunehmen, um eine gute Übereinstimmung des berechneten Spektrums mit dem beobachteten Spektrum zu erhalten. Unter der Annahme, dass die Molekel Furan, wie andere aromatische Systeme, bevorzugt mit ihrer Ebene in Richtung des magnetischen Feldes orientiert ist, d. h. die Vorzeichen von  $S_1$  und  $S_2$  positiv sind, folgt daraus, dass die indirekten Kopplungen in Furan positive Vorzeichen haben.

**4.2. Die Struktur von Furan.** Auf Grund der Symmetrie von Furan genügen zwei unabhängige Orientierungsparameter zur Beschreibung des Orientierungszustandes. Die Molekel weist 3 unabhängige Proton-Proton-Distanzen auf. Die 4 messbaren direkten Kopplungskonstanten erlauben also eine vollständige Bestimmung der Abstandsverhältnisse. Die dafür benötigten Beziehungen wurden in einer früheren Arbeit angegeben [3]. Während sich die Verhältnisse  $(r_B/r_A)$ ,  $(r/r_A)$  und  $(r'/r_A)$  aus den direkten Kopplungskonstanten unabhängig von der Orientierung herleiten lassen, ist für die Bestimmung der Orientierungsparameter ein Proton-Proton-Abstand als bekannt vorauszusetzen. Dieser wurde aus den Mikrowellendaten übernommen ( $r_A = 2,756$  Å).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die 3 gemessenen Abstandsverhältnisse innerhalb der Messgenauigkeit mit den Mikrowellenresultaten [4] übereinstimmen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits an der Molekel Thiophen gemacht, wobei allerdings die Abweichung des  $(r_B/r_A)$ -Abstandsverhältnisses +1,5% betrug [3]. Der

Grund für diese Unterschiede ist noch nicht bekannt, doch dürfte die verschiedene Art der zeitlichen Mittelung über die Vibrationsbewegung (prop.  $r^2$  im Fall der Mikrowellenspektroskopie, prop.  $1/r^3$  im Fall der Kernresonanzspektroskopie) wie auch der Einfluss des Mediums (Gas im Vergleich zur nematischen Phase) zum Unterschied beitragen.

Die Autoren danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für finanzielle Unterstützung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. ENGLERT *et al.*, Z. Naturforsch. 23a, 152' (1968); S. MEIBOOM & L. S. SNYDER, J. Amer. chem. Soc. 89, 1038 (1967); A. SAUPE *et al.*, Advances in Chemistry Series 63, 51 (1967); A. SAUPE, Z. Naturforsch. 20a, 572 (1965).  
 [2] G. ENGLERT & A. SAUPE, Z. Naturforsch. 19a, 172 (1964); P. DIEHL & C. L. KHETRAPAL, wird in Mol. Physics veröffentlicht.  
 [3] P. DIEHL, C. L. KHETRAPAL & U. LIENHARD, wird veröffentlicht.  
 [4] B. BAK *et al.*, J. mol. Spectr. 9, 124 (1962).

### 63. Zum chemischen Verhalten des Antiphlogisticums «Azapropazon» (Mi 85) = 3-Dimethylamino-7-methyl-1,2-(*n*-propylmalonyl)-1,2-dihydro-1,2,4-benzotriazin

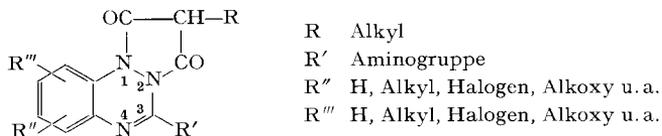
von G. Mixich

Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG., Zofingen

(23. II. 68)

*Summary.* The chemical properties of the new antiphlogistic substance Mi 85 (generic name 'Azapropazone'), which contains a 1,2,4-benzotriazine ring condensed to a 3,5-dioxo-pyrazolidine ring, were investigated. It is shown that this molecule is relatively easily attacked by various chemical reactants (scheme) mainly in the 3,5-dioxo-pyrazolidine ring and on the dimethylamino group. There are essential differences between Azapropazone and Phenylbutazone concerning their stability towards hydrolyzing and oxidizing agents.

Wie bereits mitgeteilt [1] erhält man eine neue Klasse von antiphlogistisch wirkenden Verbindungen der untenstehenden allgemeinen Formel aus den nach bekannten Methoden herstellbaren 1,2,4-Benzotriazin-1-oxiden [2] durch Hydrieren und Umsetzung der so gewonnenen oxydationsempfindlichen 1,2-Dihydroderivate unter Abschluss von Luftsauerstoff mit substituierten Malonsäure-diestern oder -dichloriden:



Aus der grossen Zahl der so dargestellten Substanzen wurde nach gründlichen pharmakologischen und toxikologischen Untersuchungen für die klinische Prüfung