

b) La calorimétrie convient à la détermination de K_c et ΔH_c relatives à la formation du complexe instable $ICl \cdot Més$; il faut toutefois opérer dans des conditions expérimentales telles que les effets de la réaction secondaire (2) soient négligeables. La valeur (approximative) de ΔH_2 fait d'ailleurs ressortir l'importance du choix des proportions de ICl et de $Més$.

Nous remercions Mr. R. Morel, Institut de statistiques mathématiques de l'Université de Genève, de sa précieuse collaboration. Nous exprimons également notre gratitude au *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour le soutien financier qu'il nous a accordé au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. 406 (1946).
- [2] H. A. Benesi & J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 70, 2832 (1948).
- [3] H. A. Benesi & J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 (1949).
- [4] F. Fairbrother, J. chem. Soc. 1051 (1948).
- [5] R. S. Mülliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950).
- [6] R. M. Keefer & L. J. Andrews, J. Amer. chem. Soc. 72, 5170 (1950).
- [7] L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 74, 4500 (1952).
- [8] N. Ogimachi, L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 77, 4202 (1955).
- [9] R. D. Whitaker & H. H. Sisler, J. phys. Chemistry 67, 523 (1963).
- [10] L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 79, 1412 (1956).
- [11] P. Job, Ann. Chim. 9, 1ère part. 113 (1929).
- [12] A. V. Few & J. W. Smith, J. chem. Soc. 2781 (1949).
- [13] G. Olofsson, Acta chem. scand. 21, 1892 (1967).
- [14] T. F. Bolles & R. S. Drago, J. Amer. chem. Soc. 87, 5015 (1965).
- [15] L. Lamberts, Ind. chim. belge 36, 347 (1971).
- [16] D. M. Adams & J. B. Raynor, Advanced practical inorganic chemistry, éd. Wiley & Sons, London, New York, Sydney, 1965.
- [17] J. J. Schaer, Thèse de doctorat N° 1553, 4 février 1971, Université de Genève.

224. Die Struktur des sogenannten Anhydro-N-oxy-nornarceins [1]

Vorläufige Mitteilung¹⁾von W. Klötzer²⁾ und W. E. Oberhänsli³⁾

(30. VII. 73)

Zusammenfassung. Aus α -Narcotin-N-oxid **1** erhält man durch Isomerisierung das sogenannte Anhydro-N-oxy-nornarcein. Die bisherigen Strukturannahmen **A** [2] und **B** [3] werden zur Acht-ring-Formel **2** korrigiert. β -Hydrastin-N-oxid **1a** liefert bei der Isomerisierung ein Gemisch aus zwei Verbindungen mit der Bruttoformel eines Anhydro-N-oxy-norhydrasteins, von denen eine ebenfalls die Achtring-Struktur **2a** aufweist, die zweite jedoch das unter Ringöffnung entstandene Enollacton **3** darstellt.

Für das sogenannte Anhydro-N-oxy-nornarcein (Smp. 228°–229°) wurden in der Literatur die beiden Strukturformeln **A** [2] und **B** [3] angegeben. Die Auswertung der

¹⁾ Die ausführliche Mitteilung wird in Mh. Chem. erscheinen.

²⁾ Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

³⁾ Forschungslaboratorien der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel.

spektroskopischen Daten dieser Verbindung, insbesondere die Röntgen-Kristallographie des Bromderivates **2b**, zeigt, dass beide Angaben unrichtig sind und durch die Benz[e]-1,2-oxazocin-Struktur **2** ersetzt werden sollten.

Die Titelverbindung wurde aus α -Narcotin-N-oxid **1**⁴⁾ entsprechend den Literaturangaben durch vierstündiges Kochen in CHCl_3 [2] oder durch Pyrolyse [3] erhalten und zeigte nach Reinigung an einer Säule⁵⁾ (Laufmittel Chloroform) folgende Daten: $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_8$ ⁶⁾ (429,41), 4',5',11-Trimethoxy-4-methyl-3'-oxo-(1,2,5,6-4H-1,3-dioxolo-[4',5':4,5]-benzo[1,2-e]-1,2-oxazocin)-2-spiro-1'-phthalan (**2**). Farblose Kristalle, Smp.: 228°–229°. Dünnschichtchromatographie (DC.)⁷⁾: Rf 0,8 (Benzol/Essigester 1:1) (fluoresziert dunkel). – UV. (EtOH): λ_{max} 218 (54040), 312 (4670) nm (ϵ)-IR. (KBr): λ_{max} 1766 cm^{-1} (Fünfringlacton). – NMR.⁸⁾ (CDCl_3): δ 2,70 (s, 3 H, NCH_3); δ 3,61, 3,86, 4,11 (3s, $3 \times 3\text{H}$, 3 OCH_3); δ 3,25, 3,94 (*2d*, 14 Hz, 2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$); δ 5,88, 5,95, (*2d*, 1,5 Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 6,46 (s, 1H, ArH); δ 6,37, 7,05 (*2d*, 8 Hz 2H, ArH). Ein Vinylproton entsprechend **B** konnte nicht aufgefunden werden. – MS: *m/e* 429 (M^+), *m/e* 370 ($M - \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$).

Das für die Röntgen-Kristallographie benötigte Bromderivat **2b**⁹⁾ von **2** wurde ebenfalls nach [2] hergestellt und zeigte folgende Daten: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrNO}_8$ ⁶⁾ (508,37), farblose Kristalle, Smp: 186°–189°. – UV. (EtOH): λ_{max} 214 (65070), 308 (2740) nm (ϵ). – IR. (KBr): λ_{max} 1775 cm^{-1} (Fünfringlacton). – Röntgen-Strukturbestimmung: Monokline Kristalle der Raumgruppe $C2/c$, $a = 30,934$, $b = 9,789$, $c = 14,199$ Å; $\beta = 96,24^\circ$; $Z = 8$; $\rho_{\text{exp}} = 1,57$ g cm^{-3} ; $R = 7,3\%$ ¹⁰⁾.

Wird β -Hydrastin-N-oxid¹¹⁾ **1a** [2] [3] wie oben angegeben in Chloroform unter Rückfluss erhitzt, so erhält man analog der Narcotinreihe die Achtring-Verbindung **2a**. Als zweites Reaktionsprodukt resultiert jedoch in diesem Falle das Z-Enollacton¹²⁾ **3**, welches durch Säulenchromatographie⁵⁾ (Laufmittel Chloroform, dann Aceton) von **2a** getrennt werden kann. Isoliertes Enollacton **3** ist durch weiteres Kochen in CHCl_3 nicht in die Achtring-Verbindung **2a** überführbar.

Daten für 4',5'-Dimethoxy-4-methyl-3'-oxo(1,2,5,6-tetrahydro-4H-1,3-dioxolo-[4',5':4,5]-benzo[1,2-e]-1,2-oxazocin)-2-spiro-1'-phthalan (**2a**): $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ ⁶⁾, (399,39); farblose Kristalle, Smp: 196°–198°. DC.⁷⁾: Rf 0,85 (Essigester) (fluoresziert dunkel). – UV. (EtOH): λ_{max} 218 (41500), sh 245, λ_{max} 300 (5980) nm (ϵ). – IR. (KBr): λ_{max}

4) Die Oxydation von (–)- α -Narcotin zu α -Narcotin-N-oxid **1** wurde abweichend von [2] mit *m*-Chlorperbenzoesäure in CHCl_3 ausgeführt.

5) Silicagel Merck 7734, 0,05–0,2 mm.

6) Alle Elementaranalysen zeigten Werte innerhalb der Fehlergrenzen.

7) Polygram SIL G/UV Fertigfolie.

8) Die Spektren wurden mit einem Varian HA-100 NMR.-Spektrophotometer aufgenommen.

9) Diesem Bromderivat wurde, abgesehen vom unrichtigen Molekelgerüst **A**, auch irrtümlicherweise die α -Bromketonstruktur zugewiesen [2].

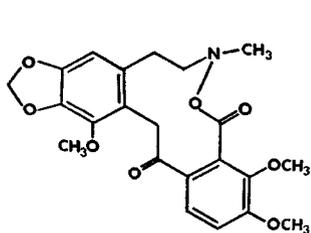
10) Der ausführliche kristallographische Teil der Arbeit wird in Crystal Structure Communications erscheinen.

11) **1a** besteht aus zwei dünn-schicht-chromatographisch⁷⁾ nachweisbaren (Essigester/MeOH 1:1) Stereoisomeren. Die präparative Trennung gelang jedoch wegen langsamer Umwandlung in **2a** und **3** nicht.

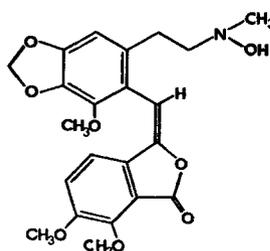
12) Die Zuordnung der Z-Struktur erfolgte durch Vergleiche der UV.-Spektren mit einem, durch Röntgen-Kristallographie [1] (dort Verbindung **2c**) gesicherten Enollacton.

1770 cm^{-1} (Fünfringlacton).-NMR.⁸) (CDCl_3): δ 2,71 (s, 3 H, NCH_3); δ 2,85, 4,22 (2d, 14 Hz, 2 H, $\text{ArCH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$); δ 2,55–3,35 (m, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}\langle$); δ 3,88, 4,00 (2s, 2×3 H, 2 OCH_3); δ 5,92, 5,99 (2d, 1,5 Hz, 2 H, Methylendioxy); δ 6,33, 7,05, (2d, 8 Hz, 2 H, Phthalan-6', 7'); δ 6,34, 6,73 (2s, 2 H, Benz-7, 11). – ^{13}C -NMR.: 36,7, 40,8, 62,1 ppm (3 t, Oxazocin-methylene 5,6 und 1); 109,4 ppm (s, C-Atom 2, quartär); 101,0 ppm (t, Methylendioxy).

Daten für (Z)-1-{2-[2-(N-hydroxy-N-methylamino)-äthyl]-4,5-methylendioxybenzyliden}-4,5-dimethoxyphthalan-3-on (3): $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ ⁶) (399,39); gelbe Kristalle, Smp: $194^\circ\text{--}196^\circ$. DC.⁷): Rf 0,15 (Essigester) (fluoresziert blau). – UV. (EtOH): λ_{max} 228 (38900), infl. 243 (17200), λ_{max} 310 (11580), 388 (17400) nm (ϵ).-IR. (KBr): λ_{max} 1770 cm^{-1} (Fünfringlacton), 1666 (Enoldoppelbindung).-NMR.⁸) (CDCl_3): δ 2,69 (s, 3 H, NCH_3); δ 2,70–3,20 (m, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}\langle$); δ 3,93, 4,14 (2s, 2×3 H, 2 OCH_3);



A

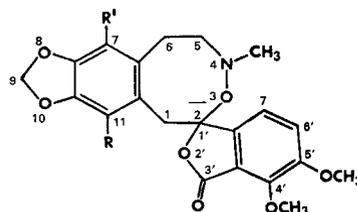


B



1 R = OCH_3

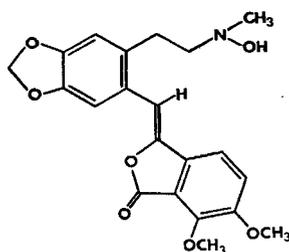
1a R = H



2 R = OCH_3 , R' = H

2a R = H, R' = H

2b R = OCH_3 , R' = Br



3

δ 5,95 (s, 2H, Methylendioxy); δ 6,51 (s, 1H, Vinylproton); δ 6,69 (s, 1H, Benzyliden-3); δ 7,20, 7,39 (2d, 8 Hz, 2H, Phthalan-6,7); δ 7,70 (s, 1H, Benzyliden-6).

Wir danken der physikalisch-chemischen Abteilung der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *W. Boguth* für analytische und spektroskopische Daten herzlichst.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Letzte Mitteilung auf diesem Gebiet: *W. Klötzer, S. Teitel & A. Bossi*, *Helv.* 55, 2228 (1972).
 [2] *M. & M. Polonovski*, *Bull. Soc. chim. France* 47, 361 (1930).
 [3] *K. W. Bentley & A. W. Murray*, *J. chem. Soc.* 1963, 2491.

225. Bemerkung zur Gleichheit der Aufspaltungen ΔI
(zwischen den ersten beiden π -Ionisationspotentialen) und ΔE
(zwischen den entsprechenden $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergangsenergien)
des Spiro[4,4]nonatetraens

Vorläufige Mitteilung

von **Christopher Batich, Edgar Heilbronner** und **Martin F. Semmelhack**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, 4056 Basel,
 und Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York 14850

(14. VIII. 73)

Summary. For a given molecule *M*, the difference ΔI between the first two vertical ionization potentials $I_{v,1}$ and $I_{v,2}$ (from MOs ψ_1 and ψ_2) and ΔE between the corresponding singlet-singlet excitation energies E_1 and E_2 (transitions $\psi_{-1} \leftarrow \psi_1$, $\psi_{-1} \leftarrow \psi_2$) are related by $\Delta E = \Delta I - (J_{2,-1} - J_{1,-1}) - 2(K_{1,-1} - K_{2,-1})$, using *Koopmans* approximation. A simple MO model suggests that under certain conditions of symmetry and quasi-alternancy (e.g. in spiro[4,4]nonatetraene **1**) the bracketed differences between the *Coulomb*- and exchange-integrals should vanish to first order, thus leading to the simple (almost) equality $\Delta E = \Delta I$. It is shown that the results from a photoelectron- and electron-spectroscopic investigation of **1** support this conclusion *i.e.* $\Delta I = 1.23$ eV, $\Delta E = 1.19$ to 1.23 eV.

Es seien ψ_1 und ψ_2 die beiden obersten besetzten MO einer Molekel *M* ($\psi_1 \equiv \text{HOMO}$) und ψ_{-1} dessen unterstes unbesetztes MO ($\psi_{-1} \equiv \text{LUMO}$). In der von *Koopmans* [1] vorgeschlagenen Näherung betragen die ersten beiden vertikalen Ionisationspotentiale von *M* $I_{v,1} = -\varepsilon(\psi_1) \equiv -\varepsilon_1$ bzw. $I_{v,2} = -\varepsilon(\psi_2) \equiv -\varepsilon_2$ und ihre Aufspaltung ist demzufolge $\Delta I = I_{v,2} - I_{v,1} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Promoviert man ein Elektron von ψ_1 oder ψ_2 nach ψ_{-1} , so sind für diese Anregungen innerhalb eines einfachen HMO-Schemas, welches die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht explizit berücksichtigt, die Energien $E_1 = \varepsilon_{-1} - \varepsilon_1$ bzw. $E_2 = \varepsilon_{-1} - \varepsilon_2$, aufzuwenden. Da auch hier eine Aufspaltung zwischen den beiden entsprechenden Banden des Elektronenspektrums im Betrag von $\Delta E = E_2 - E_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ vorausgesagt wird, würde man anhand dieses sehr vereinfachten Modells erwarten, dass die Beziehung

$$\Delta E = \Delta I \tag{1}$$