

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Infrarotspektren von Cyclanonen*

Ein zentrales Problem der alizyklischen Ringe besteht in der Erforschung ihres elektrischen und geometrischen Aufbaus, um verschiedene spezifische Erscheinungen abklären zu können. Es wurden in der homologen Reihe der Cyclanone der Formel $C_nH_{2n-2}O$ die Ringe von $n = 5$ bis $n = 15$ nach den folgenden Gesichtspunkten untersucht:

Gestalt der Infrarotbande der Carbonyl-Streckschwingung (in Tetrachlorkohlenstofflösung)

Temperaturabhängigkeit der Infrarotspektren (Reinstoffen)

Die Frequenz der C=O-Bande gibt einen Anhaltspunkt über den Atomabstand zwischen C und O; die Messungen ergeben einen raschen Abfall vom Fünfring zum Neunring. Der integrierte Absorptionskoeffizient ist charakteristisch für die Änderung des Dipolmoments im Verlauf der Streckschwingung; auch hier wird ein rascher Abfall der Meßwerte vom Fünfring zum Zehnring festgestellt. Die Halbwertsbreite wird interpretiert als Maß für die Dämpfung der C=O-Schwingung durch die benachbarten CH_2 -Gruppen; die Messungen ergeben eine alternierende Kurve bis zum Zehnring, die auf eine

Ähnlichkeit der geradzahigen Ringe unter sich und der ungeradzahigen Ringe unter sich hinweist.

Die Infrarotspektren (4000... 650/cm) der Ringketone wurden in einem Temperaturbereich von +60...-170°C aufgenommen. Bei den geradzahigen Ringen ändert sich das Spektrum schlagartig beim Schmelzpunkt des betreffenden Ketons, während in den übrigen Bereichen geringe Änderungen beobachtet werden. Bei den ungeradzahigen Ringen ändert sich das Spektrum analog, aber erst bei einem Umwandlungspunkt, der wesentlich tiefer liegt als der Schmelzpunkt des betreffenden Ketons (ohne Änderung beim Schmelzpunkt). Diese Erscheinungen werden interpretiert als Aussterben einer oder mehrerer Konstellationen beim Schmelzpunkt bzw. Umwandlungspunkt. Zur Aufnahme der Tieftemperaturspektren wurde eine vakuumdichte Meßzelle entwickelt. Diese ist mit dem Boden eines metallischen Dewargefäßes verbunden, welches die Kühlflüssigkeit enthält. Um Wasserkondensation auf den Kochsalzplatten zu verhindern und um die Wärmeableitung zu reduzieren, ist der untere Teil dieses Dewargefäßes mit der Meßzelle in ein äußeres Gefäß mit Kochsalzfenster eingeschlossen, welches evakuiert wird.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

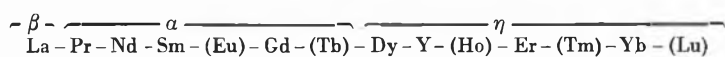
TH. BÜRER und H. H. GÜNTARD

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Sur le fractionnement des terres rares à l'aide de l'acide éthylenediamine-tétraacétique *

Les terres rares forment avec l'acide éthylenediamine-tétraacétique des sels complexes $M[R\text{-édta}]_m \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$ ou NH_4 ; $R =$ terre rare; $\text{édta} =$ éthylenediamine-tétraacétate). Les composés d'ammonium forment au moins 7 hydrates distincts, dont 3 cristallisent facilement (phases α , β et η). Les composés de potassium donnent 3 hydrates (phases I, II et III). A température ordinaire et à 0° , les différentes terres rares peuvent donner les phases suivantes.

Sels $\text{NH}_4[R\text{-édta}]$:

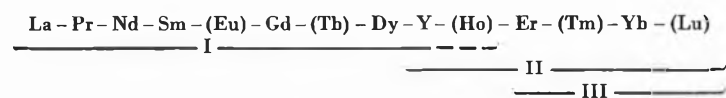


Phase α : $\text{NH}_4[R\text{-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cristaux pyramidés

Phase β : aiguilles très fines

Phase η : aiguilles

Sels $\text{K}[R\text{-édta}]$:



Phase I: $\text{K}[R\text{-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cristaux pyramidés (isomorphes avec $\text{NH}_4[R\text{-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Phase II: plaques

Phase III: aiguilles

(Faute de matériel, le comportement des éléments mis entre parenthèses n'a pas pu être étudié directement. D'autre part, le cérium est éliminé avant le fractionnement par cristallisation et ne nous intéresse pas ici.)

En raison de leur structure distincte, les différents hydrates des deux séries de sels ne sont pas isomorphes. Lors de la cristallisation des composés $\text{NH}_4[R\text{-édta}]$ ou $\text{K}[R\text{-édta}]$, on a donc affaire à des systèmes présentant des lacunes de miscibilité dans les phases solides. La

* Communication présentée à la Société Suisse de Chimie à Berne lors de la session du 23 février 1957.

¹ J. K. MARSH, *J. Chem. Soc.* 1951, 3057, 1952, 4808, 1955, 451. TH. MOELLER, F. A. J. MOSS et R. H. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3182. G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 455, 1186, 1654.

théorie des phases permet de prévoir, pour de tels cas, des procédés de fractionnement en cycle.

En partant d'un mélange de terres cériques contenant environ 8,5 at.g% Pr, 35 Nd, 8 Sm et 48,5 La, on peut d'abord obtenir la cristallisation de la phase α (environ 11 at.g% Pr, 52 Nd, 11 Sm et 26 La) et ensuite celle de la phase β (environ 6 at.g% Pr, 12 Nd, 1 Sm et 81 La). Les eaux-mères retournent dans le cycle des opérations.

Dans le cas des terres yttriques, le fractionnement par cristallisation des composés d'ammonium est avantageux lorsque le mélange initial est relativement riche en Gd et Y. Nous disposons d'un mélange d'oxydes d'un poids moléculaire moyen de 312 (Gd_2O_3 : 361,8 ; Y_2O_3 : 225,8). On obtient d'abord la phase α (environ la moitié des oxydes mis en œuvre, p.m.m. 340), et, après évaporation du filtrat, la phase η (le quart des oxydes, p.m.m. 255). Les eaux-mères sont recyclées.

D'après nos essais préliminaires, les fractions enrichies en terres lourdes peuvent être débarrassées très rapidement des terres du groupe du gadolinium par recristallisation de la phase III des sels $\text{K}[R\text{-édta}]$.

Un autre procédé de fractionnement des terres yttriques est basé sur la précipitation fractionnée des acides complexes peu solubles, $\text{H}[R\text{-édta}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, en présence d'une quantité notable d'ions R^{+++} non complexés. Comme SCHWARZENBACH l'a montré, la stabilité des complexes $[R\text{-édta}]^-$ augmente fortement dans la série des terres rares. En présence d'ions R^{+++} libres, il s'établit un équilibre en faveur des lanthanides supérieurs. Par adjonction d'acide jusqu'à pH 1 à 1,5 et chauffage, on provoque la précipitation des acides complexes très facilement filtrables ; les fractions de tête s'enrichissent en terres lourdes.

Ces travaux ont été effectués avec la collaboration de Messieurs CAHEN, LAVANCHY, RANDIN et VESCOVI.

Nous remercions le Fonds National Suisse de la recherche scientifique pour l'octroi d'un subside.

G. BRUNISHOLZ

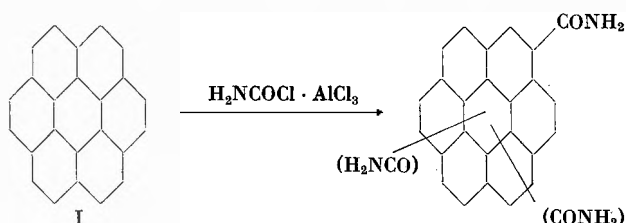
Laboratoire de Chimie minérale et analytique
Université de Lausanne

Über Carbonsäuren des Coronens *

Coronen, das Hexabenzobenzol I, synthetisch schlecht zugänglich und bisher nur wenig untersucht, wurde nach

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anlässlich der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Bern.

bekanntesten Methoden mit dem Komplex des Carbamid-säurechlorids mit wasserfreiem Aluminiumchlorid unter verschiedenen Bedingungen zu Carbonsäureamiden umgesetzt.



Gute Ausbeuten erhielt man in *o*-Dichlorbenzol (praktisch nur Monoamid) und Nitrobenzol (vorwiegend Diamide) als Lösungsmittel. In der Schmelze des Harnstoffchloridkomplexes ließen sich die Ergebnisse schlecht reproduzieren. Die Amide wurden mit 1- bis 2prozentiger methanolischer Lauge bei 180°C zu den entsprechenden Carbonsäuren verseift und durch fraktionierte Fällung der Alkalisalze in Monocarbonsäure, Dicarbon-

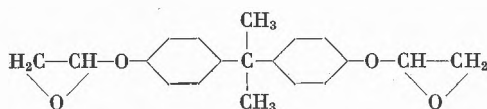
säuren und Polycarbonsäuren getrennt. Die Monocarbonsäure, ihre Methylester und das Anilid wurden rein dargestellt; die Chromatographie der Dicarbonsäuredimethylester führte zu keiner Trennung der neun möglichen Isomeren. Auf Grund des Schmelzpunktdiagramms wurde auf die Anwesenheit von mindestens vier Isomeren geschlossen. Aus der veresterten Polycarbonsäurefraktion wurde durch Chromatographie der Tricarbonsäuretrimethylester isoliert; Natronkalksublimation der Polycarbonsäuren lieferte wieder Coronen. Aus der Mono- und Dicarbonsäure wurden einige Acylaminoanthrachinone hergestellt. Nur diejenigen aus der Dicarbonsäure lieferten satte Färbungen.

H. HOPFF und H. R. SCHWEIZER

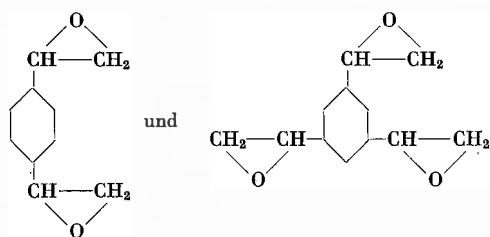
Laboratorium für organisch-chemische Technologie der ETH Zürich

Über aromatische Di- und Triepoxyde*

Die bisher in der Kunststoffindustrie verwendeten Epoxyverbindungen, wie die Araldite und Epikote, enthalten die Oxidogruppe über Sauerstoff an den aromatischen Rest gebunden, z. B.:



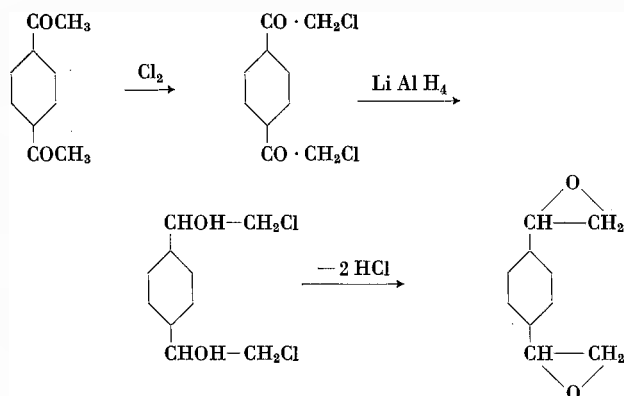
Es wurden nun einige Polyepoxyde dargestellt, bei denen die Oxidogruppe in direkter Bindung mit dem Benzolkern steht, wie



Derartige Körper waren bisher nicht bekannt. Ihre Darstellung über die entsprechenden Divinylverbindungen

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

durch Behandlung mit Persäuren oder Anlagerung von HOCl erwies sich als schwierig. Dagegen führte der Weg über die entsprechenden Chlorketone gemäß folgendem Reaktionsschema zum Ziel:



Das 1,4-Diepoxyäthylbenzol schmilzt bei 79°C, während das 1,3,5-Trieпоxyäthylbenzol bei 64°C schmilzt. Die neuen Epoxyde reagieren bereits bei Zimmertemperatur mit Polyaminen zu farblosen Harzen. Mit Glykolen entstehen polymere Äther, deren Bildung durch Zusatz von alkalischen Katalysatoren beschleunigt wird.

H. HOPFF, P. JAEGER und H. H. KUHN

Laboratorium für organisch-chemische Technologie der ETH Zürich

Stereospezifität bei der Darzensschen Glycidestersynthese*

Bei der DARZENSSchen Glycidestersynthese¹ entstehen aus einer (symmetrischen) Carbonylgruppe und einem

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anlässlich der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Bern.

¹ M. S. NEWMAN und B. MAGERLEIN, *Org. Reactions* 5 (1949) 413.

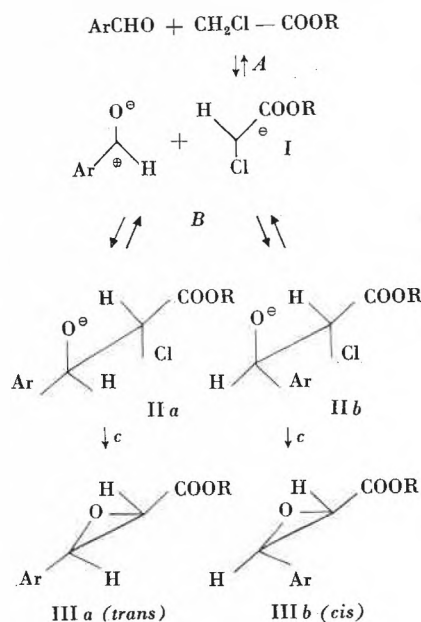
(symmetrischen oder racemischen) α -Halogenester zwei neue Asymmetriezentren; d. h. der Glycidester kann in *cis*- und *trans*-Konfiguration auftreten. Der Literatur läßt sich nur in relativ wenigen Fällen entnehmen, ob das Reaktionsprodukt sterisch einheitlich war; Angaben

über den räumlichen Bau der entstandenen Glycidester konnten wir nicht finden.

Wir stellten fest, daß bei der Umsetzung von Chlor-essigester mit *m*-Nitrobenzaldehyd in 84% Reinausbeute nur einer der beiden bekannten β -*m*-Nitrophenylglycidssäureäthylester (Ar = *m*-NO₂-C₆H₄-) entsteht; das Stereoisomere konnte nicht aufgefunden werden; eine nachträgliche Isomerisierung eines Stereoisomeren in das andere ist nach den bekannten Eigenschaften² dieser Stoffe nicht zu erwarten. Die Konfiguration des Produktes ergab sich daraus, daß es nach CRISTOL und NORRIS³ auch aus *trans*-*m*-Nitrozimtsäure (oder deren Ester) durch Addition von HOBr und anschließende Abspaltung von HBr aus dem Bromhydrin (oder seinem Ester) gewonnen werden konnte. Da HOBr in *trans*-Stellung addiert wird (ein Nachbargruppeneffekt der Estergruppe ist kaum zu erwarten) und da der Ringschluß zum Epoxyd unter Inversion vor sich geht⁴, muß der Glycidester die *trans*-Konfiguration III *a* besitzen.

Nach dem von BARTLETT⁵ formulierten Mechanismus verläuft die Glycidesterkondensation über drei Stufen: A) Im ersten, rasch und reversibel verlaufenden Schritt nimmt die Base aus dem Halogenester ein Proton heraus; B) Das entstandene Carbanion I addiert sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an die Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons unter Bildung des Chlorhydrin-Anions II, das im anschließenden raschen Schritt den Epoxydring III schließt. Da sich die beiden flachen Partikeln im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt räumlich verschieden kombinieren können, ist die Bildung der Diastereomeren II *a* und *b* (und ihrer Spiegelbilder) zu erwarten, aus denen die stereoisomeren Oxyde III *a* bzw. *b* entstehen können. Die gefundene Stereospezifität läßt sich nun so deuten, daß im

Schritt B die Kombination im Sinn möglichst geringer räumlicher Störung, wie sie in II *a* realisiert ist, bevorzugt wird; das diastereomere Anion II *b* sollte sich wegen ungünstiger Raumerfüllung weniger leicht bilden. Die



elektrischen Ladungen dürften durch Abstoßung von O[⊖] und Cl im gleichen Sinn wirken. Außerdem sollten, selbst wenn man annimmt, die stereoisomeren Chlorhydrinanionen II *a* und *b* entstünden gleich rasch, die Oxyde II *a* und *b* ungleich rasch daraus entstehen; denn für den Ringschluß sind ausschließlich die in den Formeln II wiedergegebenen Konstellationen mit antiparalleler (gegenständiger) Lage von O[⊖] und Cl reaktionsfähig. Da II *b* stärkere sterische Hinderung aufweist, ist es auch weniger bevölkert als II *a*, was zur Verlangsamung der Bildung von III *b* führt.

H. DAHN und LOTTE LOEWE

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

² R. KUHN und F. EBEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58 (1925) 919.

³ S. J. CRISTOL und W. P. NORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 632.

⁴ S. WINSTEIN und R. B. HENDERSON, in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, S. 8 (1950).

⁵ M. BALLESTER und P. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2042; M. BALLESTER, *Chem. Rev.* 55 (1955) 283.