

## KURZE MITTEILUNGEN

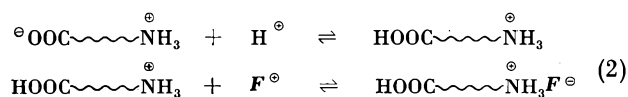
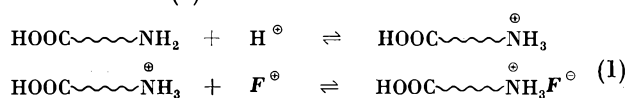
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

## Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern\*

2. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen<sup>1</sup>

Die Adsorptionsisothermen von anorganischen und Farbstoffsäuren auf Polyamidfasern sind schon verschiedentlich aufgenommen worden<sup>2,3a</sup>. Allgemein wurde dabei festgestellt, daß die Adsorption von einbasischen Säuren unter normalen Färbebedingungen bei zunehmender Farbstoffkonzentration im Bad nach Art eines LANGMUIR-Gleichgewichts einem Endwert zustrebt, der dem Aminoendgruppengehalt entspricht. Daraus wird geschlossen, daß der Färbevorgang mechanistisch in einer Salzbildung der protonisierten Aminoendgruppen und der Farbstoffanionen besteht. Halbquantitative Beobachtungen, die kürzlich durch eine kalorimetrische Untersuchung<sup>4</sup> untermauert worden sind, haben die Vermutung bekräftigt, daß die Bindung nur zum kleineren Teil elektrostatischer, vorwiegend aber Van der Waalsscher Natur ist. Beim Färbemechanismus kommt der Salzbildung trotzdem eine wichtige Rolle zu. Wie bereits an anderer Stelle erläutert<sup>3b</sup>, stellt sie das «Einweisungsorgan» dar, welches dem Farbstoffion ermöglicht, sich in der für Van der Waalssche Kräfte nach LONDON<sup>5</sup> unumgänglich nötigen, unmittelbaren Nähe der (innern) Substratoberfläche aufzuhalten.

Für die Salzbildung sind zwei Mechanismen postuliert worden. VICKERSTAFF und LEMIN<sup>2,6</sup> nehmen an, daß das Polyamid als Aminocarbonsäure vorliegt und daß an der Aminogruppe Proton und Anion angelagert werden (1). REMINGTON und GLADDING<sup>7</sup> dagegen sind der Ansicht, daß Polyamide als Ammonium-carboxylat-Zwitterionen vorliegen und daß deshalb das Proton an der Carboxylat-, das Anion an der Ammoniumgruppe addiert werde (2).



(HF = Farbstoffsäure)

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

<sup>1</sup> 1. Mitteilung: G. BACK und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2242.

<sup>2</sup> Vgl. Literatur bei T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2. Auflage, London 1954, S. 468 ff.

<sup>3</sup> H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958. a) S. 269; b) S. 278.

<sup>4</sup> A. N. DERBYSHIRE, *Hexagon Digest* 21 (1955) 12.

<sup>5</sup> F. LONDON, *Z. Physik* 63 (1930) 245.

<sup>6</sup> D. R. LEMIN und T. VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Colourists* 63 (1947) 405.

<sup>7</sup> W. R. REMINGTON und E. K. GLADDING, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2553.

Von diesen Autoren wurden, basierend auf der Theorie von GILBERT und RIDEAL<sup>8</sup> bzw. der freien Energiebeziehung von Gleichgewichtskonstanten, die Gleichungen (3) bis (5) für die beiden Färbemechanismen aufgestellt.

a) Aminocarbonsäuremodell nach VICKERSTAFF:

$$\Delta\mu^0 = 2 RT \ln \frac{F_F}{S - F_F} - RT \ln (H_L F_L). \quad (3)$$

b) Zwitterionenmodell nach REMINGTON und GLADDING:

$$\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{F_F(F_F + \Sigma - S)}{(S - F_F)^2} - RT \ln (H_L F_L). \quad (4)$$

c) Aminocarbonsäuremodell nach REMINGTON und GLADDING<sup>9</sup>:

$$\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{F_F}{S - F_F} - RT \ln (H_L F_L). \quad (5)$$

$\Delta\mu^0$  = Standardpotential des Färbegleichgewichts (= Affinität),

$F_F, F_L$  = Farbstoffkonzentration in der Faser bzw. in Lösung (Bad),

$H_L$  = Wasserstoffionenkonzentration der Lösung,

$S$  = Aminoendgruppengehalt,

$\Sigma$  = Carboxylendgruppengehalt.

Die experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen stimmen nach VICKERSTAFF *et al.* nur mit (3), nach REMINGTON und GLADDING jedoch nur mit (4) überein. Die beiden Arbeitskreise haben allerdings nicht unter genau gleichen Färbebedingungen gearbeitet.

Ziel unserer Untersuchung war, die Ursachen dieser Unstimmigkeiten aufzudecken und damit zwischen den Mechanismen (1) und (2) zu entscheiden.

Aus den Gleichungen (3) und (4) ist ersichtlich, daß sie nur dann differenziert werden können, wenn  $S$  und  $\Sigma$  sich deutlich unterscheiden. Bei handelsüblichen Polyamidfasern beträgt  $S = 40$  bis  $50$  mÄq/kg Faser,  $\Sigma = 60$  bis  $90$  mÄq/kg. Derartiges Material wurde in den beiden Arbeitskreisen verwendet. Wir haben nun festgestellt, daß die Versuchsstreuung bei Adsorptionsmessungen so groß ist, daß mit solchen Fasern kein signifikanter Unterschied zwischen (3) und (4) feststellbar ist. Auf Grund der Versuche der beiden Arbeitskreise läßt sich deshalb nur (wie bereits von REMINGTON und GLADDING ausgeführt) die Gleichung (5) ausschließen.

Zur Unterscheidung zwischen (3) und (4) haben wir deshalb speziell angefertigtes unverstrecktes Nylon 66<sup>10</sup>

<sup>8</sup> G. A. GILBERT und E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. B* 132A (1944) 335.

<sup>9</sup> Diese Gleichung wurde von REMINGTON und GLADDING in etwas anderer Form angegeben; zu Vergleichszwecken wurde sie hier analog zu (3) und (4) geschrieben.

<sup>10</sup> British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, England (= B.N.S.).

für Färbeisothermen verwendet, das ein anderes Verhältnis von Amino- zu Carboxylendgruppengleichheit aufwies. Es standen uns zwei Qualitäten zur Verfügung:

Nylon 66 Typ A B.N.S.  $S = 43,7$  mÄq/kg;  
 $\Sigma = 127,0$  mÄq/kg,  
 Nylon 66 Typ B B.N.S.  $S = 19,2$  mÄq/kg;  
 $\Sigma = 103,0$  mÄq/kg.

Die Färbeisotherme von Orange II auf dem Polyamid A in einem Acetattupfer<sup>11</sup> bei 100° unterscheidet sich deutlich von derjenigen auf unverstrecktem Nylon Emmenbrücke<sup>12</sup> von ungefähr gleichem Amino-, aber viel kleinerem Carboxylendgruppengleichheit ( $S = 42$  mÄq/kg,  $\Sigma = 62$  mÄq/kg): Das Polyamid mit hohem Carboxylgehalt hat eine *kleinere* Affinität zu Orange II. Das ist nur mit dem Zwitterionenmechanismus erklärbar.

Zur Sicherstellung dieses Resultates wurden mit dem Polyamid B 23 Gleichgewichtsbestimmungen mit verschiedenen Orange-II-Konzentrationen bei konstantem pH durchgeführt. Aus den Gleichungen (3) bis (4) ergibt sich, daß  $F_F$  proportional zu folgenden Größen sein sollte:

bei Gleichung (3) zu  $\sqrt{\frac{F_F^2}{F_L}}$ ,

bei Gleichung (4) zu  $\sqrt{\frac{F_F(F_F + \Sigma - S)}{F_L}}$  und

bei Gleichung (5) zu  $\frac{F_F}{F_L}$ .

<sup>11</sup> 5,50 g NaOAc · 3H<sub>2</sub>O + 2,50 g HOAc in 1000 ml Wasser (pH 20° = 4,63, Ionenstärke I = 0,040).

<sup>12</sup> Société de la Viscose Suisse S.A., Emmenbrücke-Luzern.

Die graphische Darstellung und Auswertung der experimentellen Daten ergibt, daß diese Proportionalitätsbedingung am besten für (4) erfüllt ist. Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten<sup>13</sup> ergibt:

für (3)  $r = -0,883$ ,  
 für (4)  $r = -0,967$ ,  
 für (5)  $r = -0,812$ ,  
 (Theorie  $r = -1,000$ ).

Der Zwitterionenmechanismus nach REMINGTON und GLADDING (2) entspricht deshalb den experimentellen Resultaten am besten.

Man muß daraus schließen, daß Nylon 66 bei 100° in wässrigem Medium als Zwitterion vorliegt. Dies steht unseres Erachtens nicht im Gegensatz zu den Arbeiten von ZAHN und Mitarbeitern<sup>14</sup>, die auf Grund von IR-Spektren gefunden haben, daß Polyamide Aminocarbonsäuren sind. Es erscheint uns sehr wohl möglich, daß im trockenen Zustand Polyamid ein Medium mit kleiner Dielektrizitätskonstante ist, wodurch das ladungsfreie Molekül bevorzugt ist. Die Wasseraufnahme bei 100° erhöht die Dielektrizitätskonstante stark; dadurch wird das Zwitterion zur stabilen Struktur.

Wir danken den Herren Dr. W. R. REMINGTON, Experimental Station, E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), und Herrn A. R. MUNDEN, Research Department, British Nylon Spinners Ltd., Pontypool (England), für anregende Diskussionen, Herrn MUNDEN außerdem für die erwähnten Polyamidfasern.

<sup>13</sup> Vgl. O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, London 1957, S. 189 ff.

<sup>14</sup> H. ZAHN und D. HILDEBRAND, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 90 (1957) 320. H. ZAHN und W. LAUER, *Makromol. Chem.* 23 (1957) 85.

G. BACK und H. ZOLLINGER  
 Institut für Farbenchemie  
 Universität Basel

## Über Derivate des 2-Phenylnaphthalins\*

1884 stellten TH. ZINCKE und A. BREUER<sup>1</sup> 2-Phenylnaphthalin her, indem sie Styrolglykol in Gegenwart von Schwefelsäure mit sich selbst kondensierten. Wir fanden, daß sich diese Methode auch auf Styroloxyd und seine *p*-substituierten Derivate anwenden läßt. Es gelang auf diese Weise, neben 2-Phenylnaphthalin folgende Derivate darzustellen:

7,4'-Dichlor-, 7,4'-Dimethyl- und 7,4'-Diäthyl-2-phenylnaphthalin.

Bei dieser Reaktion entsteht vermutlich intermediär Phenylacetaldehyd, der dann mit sich selbst eine Aldolkondensation eingeht und durch Ringschluß und Wasserabspaltung 2-Phenylnaphthalin gibt. Einige Derivate

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

<sup>1</sup> TH. ZINCKE und A. BREUER, *Liebigs Ann. Chem.* 226 (1884) 23, 240 (1887) 137.

von 2-Phenylnaphthalin wurden bereits von D. H. HEY und S. E. LAWTON<sup>2</sup> beschrieben.

Die Oxydation von 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin mit Chromsäure in Eisessig ergab das bei 115°C schmelzende 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthochinon-1,4.

Bei der Nitrierung des 2-Phenylnaphthalins mit Salpetersäure in Eisessig konnten wir neben dem 1-Nitro-2-phenylnaphthalin noch folgende Derivate isolieren und identifizieren: 8-Nitro-, 6-Nitro- und 1,5-Dinitro-2-phenylnaphthalin. Die Weiternitrierung von 1-Nitro-2-phenylnaphthalin ergab ein Tetranitroderivat, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Die Reduktion des 1-Nitro-2-phenylnaphthalins wurde eingehend studiert und führte zu einem Verfahren (neutrale Reduktion mit Zinkstaub in ätherischer Lösung), das erlaubt, ein sehr reines 1-Amino-2-phenyl-

<sup>2</sup> D. H. HEY und S. E. LAWTON, *J. Chem. Soc.* 1940, 374.

naphthalin in praktisch quantitativer Ausbeute zu erhalten. Die Sulfurierung des 2-Phenyl-naphthalins mit Monohydrat, konzentrierter Schwefelsäure oder Chlor-sulfonsäure ergab eine 2-Phenyl-naphthalindisulfosäure, die als Disulfchlorid rein isoliert werden konnte. Daraus erhielten wir durch eine Alkalischmelze das entsprechende Dioxyderivat, das allerdings nur als *p*-Nitrobenzoat rein dargestellt werden konnte.

Für die Darstellung von 2-Phenyl-naphthalincarbonsäuren wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure wurde erhalten aus 1-Brom-2-phenyl-naphthalin nach GRIGNARD. Das Säureamid des gleichen Derivats wurde nach SANDMEYER aus 1-Amino-2-phenyl-naphthalin und Verseifen des erhaltenen Nitrils dargestellt. Das gleiche Produkt entstand aus 2-Phenyl-naphthalin durch eine Reaktion nach FRIEDEL-CRAFTS mit Harnstoffchlorid, wobei die

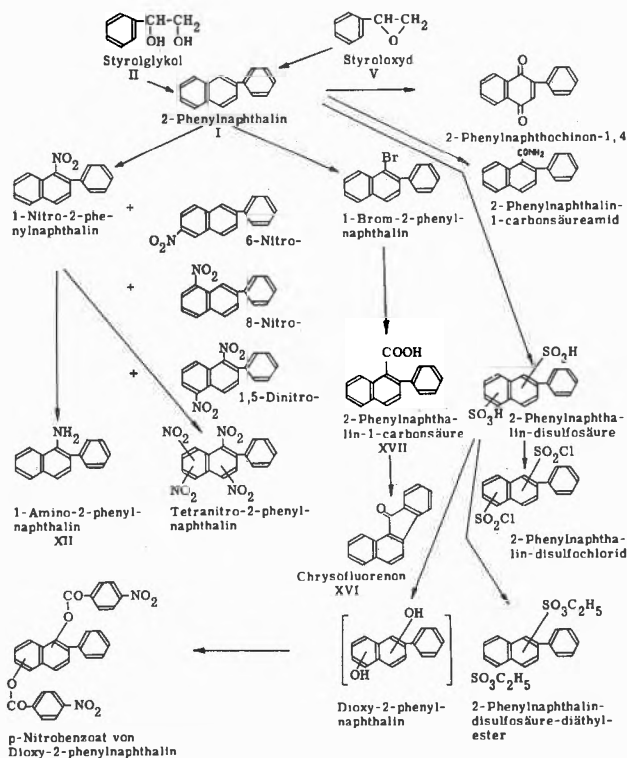


Abb. 1. Derivate des 2-Phenyl-naphthalins

Additionsverbindung von Aluminiumchlorid mit Harnstoffchlorid nach H. HOPFF und H. OHLINGER<sup>3</sup> eingesetzt wurde. Diese Methode erlaubt auch die Isolierung eines isomeren unbekanntes Säureamids. Diese Säureamide konnten nach den üblichen Methoden nicht verseift werden.

Die Darstellung von reinem 1-Oxy-2-phenyl-naphthalin gelang uns nicht, weil dieses Produkt sehr leicht oxydierbar ist und sich schon an der Luft zu Diphenylbinaphthon oxydiert. Hingegen konnte es als *p*-Nitrobenzoat und 3,5-Dinitrobenzoat rein gefaßt werden.

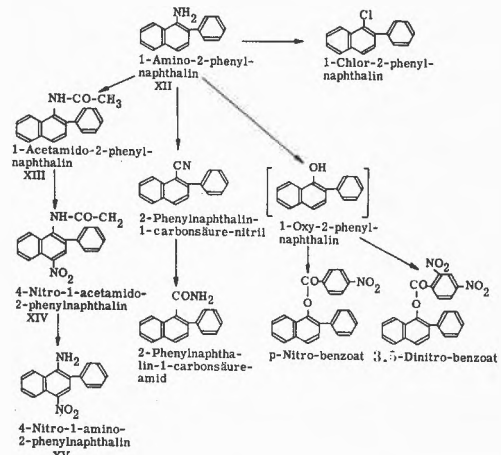


Abb. 2. Derivate des 1-Amino-2-phenyl-naphthalins

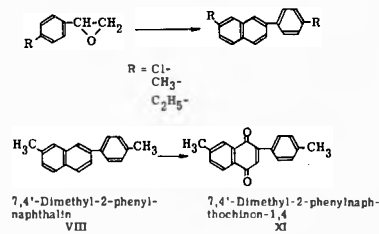


Abb. 3. Substituierte 2-Phenyl-naphthalinderivate

Die von uns hergestellten Derivate des 2-Phenyl-naphthalins gehen aus den vorstehenden Abbildungen hervor.

<sup>3</sup> H. HOPFF und H. OHLINGER, *Chem. Zbl.* 1936 II, 867.

H. HOPFF und P. THALMANN  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

### Studien in der Perylen- und Coronenreihe\*

Im Anschluß an eine frühere Arbeit über das Coronen interessierte uns die Möglichkeit einer einfacheren Synthese dieses Körpers, welche auch die Herstellung von Derivaten zu Vergleichszwecken erlauben sollte. Dabei griffen wir auf die von CLAR seinerzeit beschriebene Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Perylen in Gegen-

wart eines Dehydrierungsmittels zurück und entschlossen uns, die weitere Anwendbarkeit dieser Reaktion noch einmal zu überprüfen.

Es ist anzunehmen, daß bei dieser Anlagerung in der 1,12-Stellung des Perylens als Primäraddukt das Tetrahydrobenzperylendicarbonsäureanhydrid entsteht, welches in Gegenwart eines Oxydationsmittels leicht zum Benzperylendicarbonsäureanhydrid dehydriert wird. Das Primäraddukt, welches nicht faßbar ist, stellt das Ana-

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

loge zu den bekannten Dien-Addukten des Anthracens und seiner Benzologen dar, welche schon verschiedentlich Gegenstand theoretischer Betrachtungen bildeten.

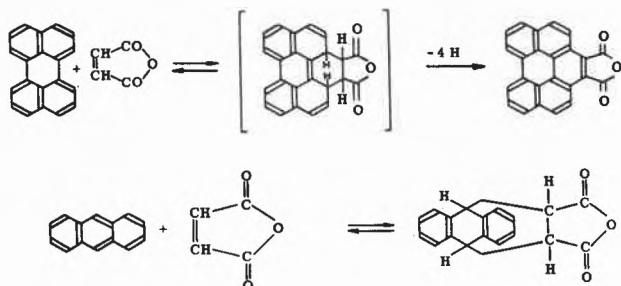


Abb. 1. Diels-Alder-Anlagerung an aromatische Kohlenwasserstoffe

So hat R. D. BROWN<sup>1</sup> mit dem Begriff der *para*-Lokalisierungsenergie operiert. Sie ist gleich der Differenz der Resonanzenergien des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes und des Adduktes, vermehrt um die Energie, die notwendig ist, um zwei Elektronen in den beanspruchten Stellungen zu lokalisieren und damit ein Maß für die Reaktionsfähigkeit derselben. Die so erhaltenen Werte zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Für *kata*- und *peri*-kondensierte Aromaten hat BROWN nur vereinzelte Lokalisierungsenergien berechnet, die uns bei einer Überprüfung wenig zuverlässig erschienen, so daß sich eine Neuberechnung aufdrängte. Ein recht einfaches Verfahren zur Berechnung der Lokalisierungsenergie für einzelne Stellungen stammt von M. J. S. DEWAR<sup>2</sup>. Die *para*-Lokalisierungsenergie läßt sich damit allerdings nur in erster Annäherung als Summe zweier einzelner Lokalisierungsenergien ermitteln. Immerhin ist die relative Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit denjenigen von BROWN eine vorzügliche, wie der folgende Vergleich zeigt.

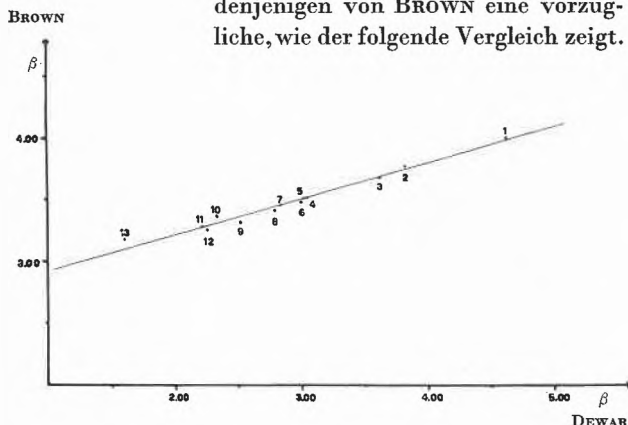


Abb. 2. *para*-Lokalisierungsenergien nach BROWN und DEWAR. 1 = Benzol-1,4; 2 = Phenanthren-1,4; 3 = Naphtalin-1,4; 4 = 1,2,5,6-Dibenzanthracen-5,10; 5 = 1,2,7,8-Dibenzanthracen-5,10; 6 = 1,2,3,4-Dibenzanthracen-5,10; 7 = Pentaphen-5,14; 8 = 1,2-Benzanthracen-5,10; 9 = Anthracen-9,10; 10 = 1,2-Benznaphtacen-5,12; 11 = 1,2-Benznaphtacen-6,11; 12 = Naphtacen-5,12; 13 = Pentacen-6,13

<sup>1</sup> R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1950, 691, 2730; *idem, ibid.* 1951, 1622, 3129.

<sup>2</sup> M. J. S. DEWAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3341 *uff.*, 3357.

Für unsere Berechnung der *para*-Lokalisierungsenergien der wichtigsten *peri*- und *kata*-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe haben wir deshalb die Methode von DEWAR verwendet. Eine Übersicht über diese Verbindungen und die Lokalisierungsenergien der jeweils in Frage kommenden Stellungen zeigen die folgenden Abbildungen, während die daraus erhaltenen *para*-Lokalisierungsenergien zusammen mit den experimentellen Befunden in Tabelle I enthalten sind.

Die Anordnung der Verbindungen in der Tabelle erfolgte anhand ihrer *para*-Lokalisierungsenergien, nach sinkender Reaktionsfähigkeit geordnet. Die errechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. So reagiert das Bisanthen in siedendem Nitrobenzol glatt mit einem oder zwei Molen Maleinsäureanhydrid, wobei das Benzbisanthendicarbonsäureanhydrid oder das Ovalentetracarbonsäureanhydrid entstehen<sup>3</sup>. Auch das 1,14-Benzbisanthren<sup>3</sup>, das 2,3,10,11-Dibenzperylen<sup>4</sup> und das 1,2-Benz-6',12-oxidoperylen<sup>5</sup> reagieren unter diesen Bedingungen noch sehr rasch, während das Perylen selber eine längere Reaktions-

Tab. 1. Lokalisierungsenergien und Reaktionsfähigkeit einiger *peri*- und *kata*-annellierter Kohlenwasserstoffe

Verbindung	Ort	Nr.	Lokalisierungsenergie, $\beta$		Experiment
1,12,4,5,8,9-Tribenzperylen . . . . .	6:7	XIV	1,84	1	
Bisanthen . . . . .	1:14	XVII	1,86	-	+ <sup>3</sup>
1,2,11,12-Dibenzperylen . . . . .	6:7	V	2,06	-	+ <sup>3</sup>
1,14-Benzbisanthren . . . . .	7:8	XVIII	2,40	-	+ <sup>3</sup>
2,3,10,11-Dibenzperylen . . . . .	1:12	VI	2,44	-	+ <sup>4</sup> +
1,2-Benz-6',12-oxidoperylen . . . . .	6:7	XVI	2,47	-	+ <sup>5</sup>
2,3,8,9-Dibenzperylen . . . . .	6:7	VIII	2,86	-	+ <sup>3</sup>
Perylen . . . . .	1:12	IV	2,88	3,92	+ <sup>4,6</sup> +
Anthraceno-(1',4':1,12)-perylen . . . . .	6:7	XI	2,98	-	
1,12,2,3,8,9-Tribenzperylen . . . . .	6:7	XV	3,04	-	+ <sup>6</sup>
Naphto-(1',4':1,12)-perylen . . . . .	6:7	X	3,08	-	
1,12-Benzperylen . . . . .	6:7	IX	3,24	-	+ <sup>6</sup> +
2,3,10,11-Dibenzperylen . . . . .	6:7	VI	3,28	-	
1,12,3,4,9,10-Tribenzperylen . . . . .	6:7	XIII	3,28	-	
3,4,9,10-Dibenzperylen . . . . .	1:12	VII	3,36	-	
1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen . . . . .	6:7	XII	3,52	-	-
Picen . . . . .	1:14	XX	3,71	3,97	-
Picen . . . . .	6:7	XX	3,72	3,80	-
Chrysen . . . . .	6:7	XIX	3,80	4,57	-
Phenanthren . . . . .	4:5	II	3,92	4,37	- <sup>7</sup> -
Triphenylen . . . . .	1:12	III	4,04	4	-
Diphenyl* . . . . .	2:2'	I	4,48	4,33	
Pentacen . . . . .	6:13	-	1,60	3,18	+ <sup>8</sup>
Anthracen . . . . .	9:10	-	2,52	3,31	+ <sup>9</sup>
Naphtalin . . . . .	1:4	-	3,62	3,68	- <sup>10</sup>

\* Der Berechnung wurde ein Resonanzintegral von 0,5  $\beta$  für die 1,1'-Bindung und von 1,0  $\beta$  für alle andern Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zugrunde gelegt.

<sup>3</sup> E. CLAR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 82 (1949) 55, 46. R. SCROLL und K. MEYER, *ibid.* 67 (1934) 1236.

<sup>4</sup> E. CLAR, *ibid.* 65 (1932) 846.

<sup>5</sup> E. CLAR, *ibid.* 73 (1940) 351.

<sup>6</sup> E. CLAR und M. ZANDER, *J. Chem. Soc.* 1957, 4616.

<sup>7</sup> E. CLAR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 65 (1932) 853.

<sup>8</sup> E. CLAR, *ibid.* 64 (1931) 2194.

<sup>9</sup> E. CLAR, *ibid.* 64 (1930) 1682. O. DIELS und K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* 486 (1931) 191.

<sup>10</sup> M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON und H. L. HERZOG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 273, 1991.

zeit benötigt und beim 1,12-Benzperylen keine Anlagerung mehr eintritt<sup>4</sup>. Auch findet am Perylen im Gegensatz zum Bisanthen nur noch einseitige Anlagerung statt. Ein interessanter Fall liegt beim 1,2,11,12-Dibenzperylen vor, wo sich das nicht dehydrierte Primäraddukt fassen ließ<sup>3</sup>. Nach den errechneten Werten sollte dies auch beim Bisanthen möglich sein, doch scheinen hier keinerlei Versuche zur Isolierung des Primäradduktes gemacht worden zu sein.

Nach Angaben von CLAR<sup>11</sup> erfolgt nun die Anlagerung an das Perylen wesentlich rascher und quantitativer, wenn in überschüssigem, geschmolzenem Maleinsäureanhydrid gearbeitet und Chloranil als Dehydrierungsmittel verwendet wird. Wir haben diese Angaben überprüft und gefunden, daß bei Reaktionszeiten von 5 bis 20 Minuten das 1,12-Benzperylen dicarbonsäureanhydrid in vorzüglicher Ausbeute anfällt. Wir erhielten das umkristallisierte und sublimierte Anhydrid in bis zu 70-prozentigen Ausbeuten. Auch das 1,12-Benzperylen reagiert so zum Coronen-1,2-dicarbonsäureanhydrid; allerdings erhielten wir in fünfständiger Reaktionsdauer nur Ausbeuten von 25 bis 30% an reinem Anhydrid. Aus den Anhydriden erhält man durch Decarboxylierung die entsprechenden Kohlenwasserstoffe in 70-prozentiger Ausbeute. Bemerkenswert ist, daß die Decarboxylierung mit Natronkalk beim Benzperylen dicarbonsäureanhydrid bereits bei 350°C glatt verläuft, wogegen das Coronendicarbonsäureanhydrid unter diesen Bedingungen lediglich wieder etwas Benzperylen zurückbildet und nur bei Temperaturen über 400°C befriedigend decarboxyliert werden kann. Im Verlauf unserer Arbeiten erschien eine Veröffentlichung desselben Inhalts von CLAR<sup>6</sup>; diese enthielt ferner die Feststellung, daß das 1,12,2,3,8,9-Tribenzperylen leichter reagiert als das 1,12-Benzperylen, was in Übereinstimmung mit den berechneten Werten steht.

Wir stellten sodann das bisher noch nicht beschriebene 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen dar, welches mit einer *para*-Lokalisierungsenergie von 3,52  $\beta$  für die 6,7-Stellung den höchsten Wert aller berechneten Perylene zeigt.

Bei dieser Verbindung trat auch bei achtstündiger Reaktionsdauer in überschüssigem Maleinsäureanhydrid und Chloranil keine Anlagerung auf. Ebenso wenig reagierten Picen, Chrysen, Phenanthren und Triphenylen. Vom Phenanthren hatte bereits CLAR<sup>7</sup> einmal berichtet, daß es mit Maleinsäureanhydrid nicht reagiere.

Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den von uns berechneten Lokalisierungsenergien sowie mit den Verhältnissen bei den linear kondensierten Aromaten. So bildet das Pentacen bereits in der Kälte mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt<sup>8</sup>, Anthracen beim Erwärmen<sup>9</sup>, Naphtalin mit einer *para*-Lokalisierungsenergie von 3,62  $\beta$  dagegen nicht mehr<sup>10</sup>. Die von R. D. BROWN seinerzeit veröffentlichten Werte für *peri*- und *kata*-annellierte Aromaten stimmen mit den experimentellen Befunden nicht überein.

Es sei noch speziell auf das 2,3,10,11-Dibenzperylen und das 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen hingewiesen, wo die Anlagerung des Maleinsäureanhydrids an drei Orten erfolgen kann. Die *para*-Lokalisierungsenergien dafür sind im folgenden wiedergegeben, und wir nehmen auf Grund dieser Berechnung an, daß die Anlagerung beim 2,3,10,11-Dibenzperylen in der 1,12-Stellung erfolgte, welche die größte Reaktionsfähigkeit besitzt.

<sup>11</sup> E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, 2. Auflage, 1952, S. 285.

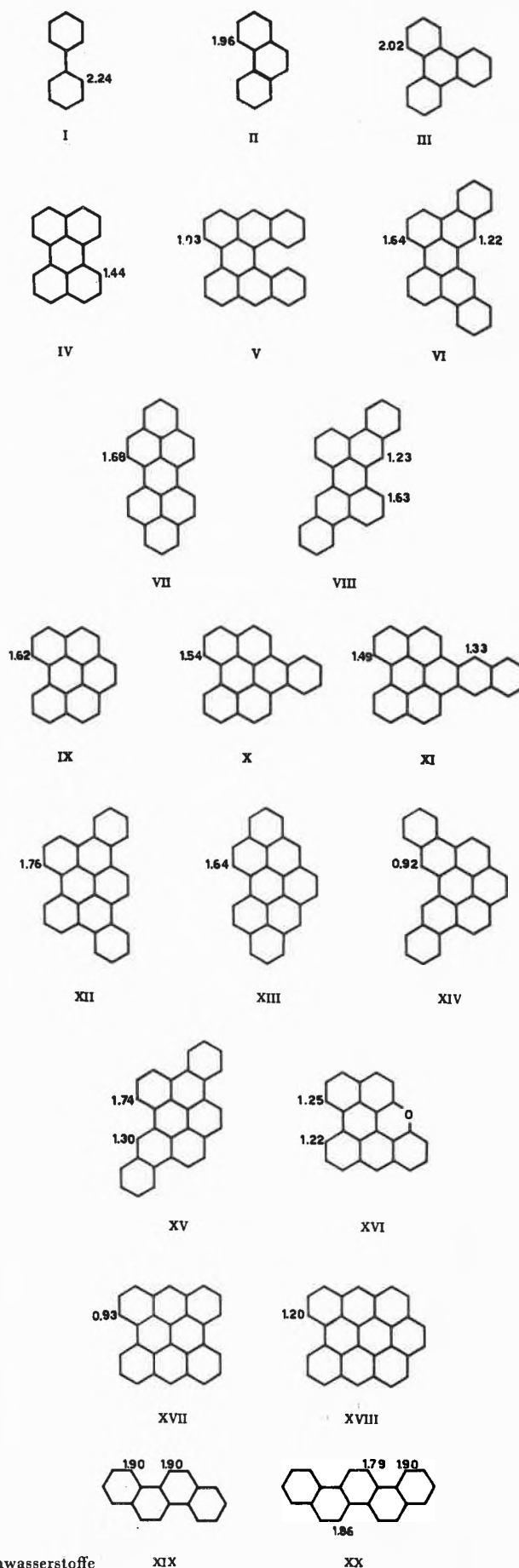


Abb. 3. Lokalisierungsenergien einiger *kata*- und *peri*-annellierter Kohlenwasserstoffe

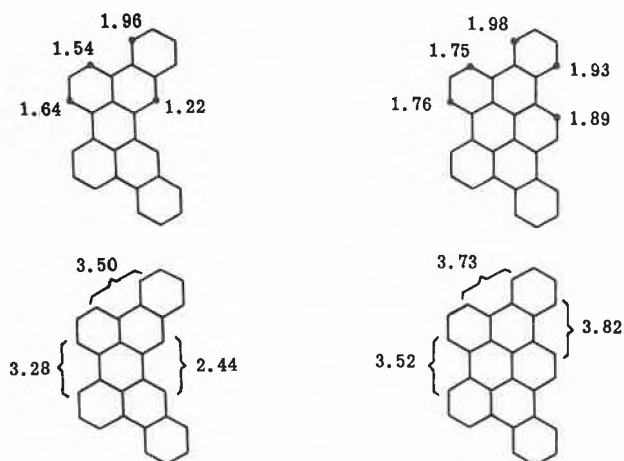


Abb. 4. Lokalisierungsenergien von 2,3,10,11-Dibenzperylen und 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen

Wir befaßten uns sodann mit der weiteren Anwendbarkeit dieser Diensynthese, und es gelang uns, Perylen mit Maleinsäuredimethylester oder Acetylendicarbonsäuredimethylester in Gegenwart von Chloranil zu dem bisher noch nicht bekannten 1,12-Benzperylendicarbonsäuredimethylester umzusetzen.

Durch Kochen von Perylen mit überschüssigem *p*-Benzochinon in Nitrobenzol als Lösungsmittel erhielten wir das 1',4':1,12-Naphtoperylen-5',8'-chinon in geringer Ausbeute. Beim 1,12-Benzperylen trat keine der beiden Reaktionen auf, obschon die Umsetzung mit Maleinsäuredimethylester bei Temperaturen bis zu 270°C versucht wurde.

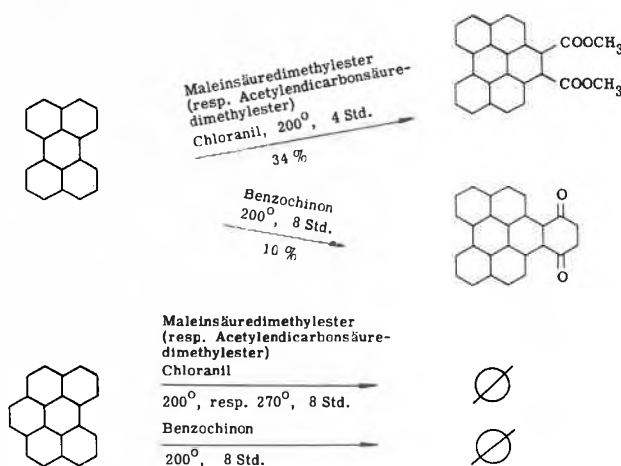


Abb. 5. Reaktion von Perylen und 1,12-Benzperylen mit Maleinsäuredimethylester und *p*-Benzochinon

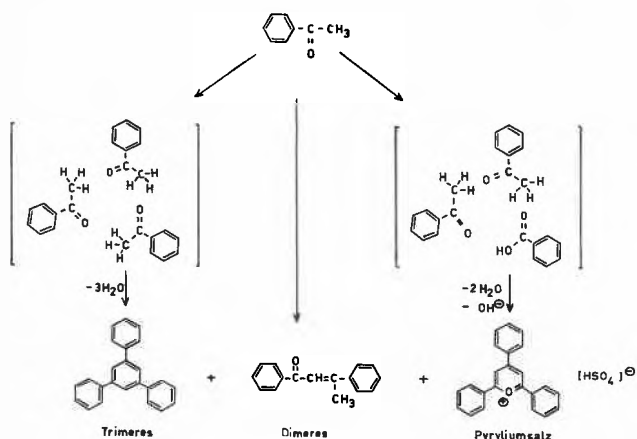
Das außerordentlich reaktionsfähige Nitroäthylen, welches auch schon zu Diensynthesen herangezogen wurde<sup>12</sup>, zerfällt interessanterweise bei den benötigten Temperaturen von über 100°C und wirkt dabei als mildes Nitrierungsmittel. Aus Perylen entstand so das bisher noch nicht bekannte Mononitroperylen, aus 1,12-Benzperylen ein Mononitrobenzperylen anstelle einer Anlagerungsverbindung. Das Mononitrobenzperylen dürfte als Isomerengemisch vorliegen.

<sup>12</sup> K. ALDER, H. F. RICHARD, und E. WINDEMUTH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71 (1938) 2451. A. ETIENNE, A. SPIRE und E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. Chim. France* 1952, 750.

H. HOPFF und H. R. SCHWEIZER  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

## Zur Kenntnis des Triphenylbenzols und seiner Derivate (II)\*

Bei der sauren Kondensation von Acetophenon mit trockenem Chlorwasserstoff in Lösungsmitteln oder mit Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure entsteht 1,3,5-Triphenylbenzol neben Dypnon und wenig 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz.



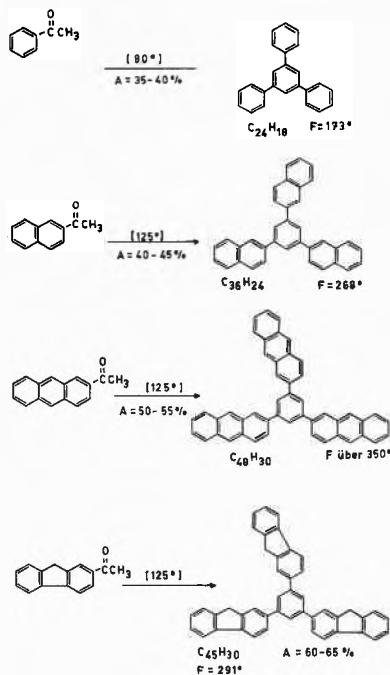
Als Ergänzung zu den bisher bekannten Kondensationen von Acetophenon und monosubstituierten Acetophenonen wurden einige höhere aromatische Kohlenwasserstoffe acetyliert und die erhaltenen Methylketone mit Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure kondensiert. Dabei wurden, neben den entsprechenden dimeren Nebenprodukten, die folgenden neuen Kohlenwasserstoffe erhalten (Formeln siehe nächste Seite):

- Aus 2-Acetylnaphtalin das 1,3,5-Tri-(2'-naphtyl)-benzol.
- Aus 2-Acetylanthracen das 1,3,5-Tri-(2'-anthracyl)-benzol.
- Aus 2-Acetylfluoren das 1,3,5-Tri-(2'-fluorenyl)-benzol.

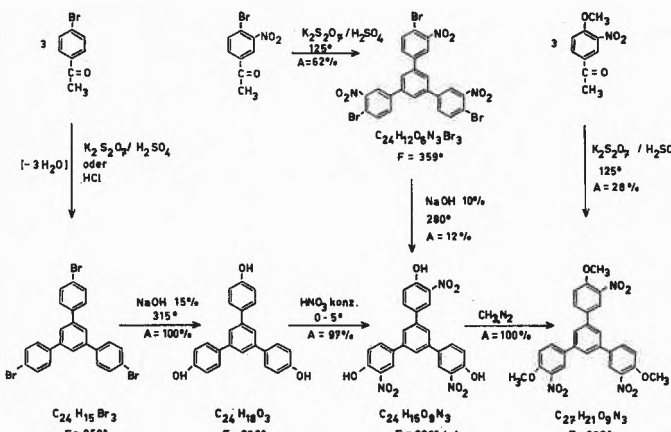
Da alle bisher bekannten Reaktionen des Triphenylbenzols zuerst am Zentralkern stattfinden, muß bei der Herstellung von substituierten Triphenylbenzolen mit funktionellen Gruppen an den Außenkernen von ent-

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Kondensation mit Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure:



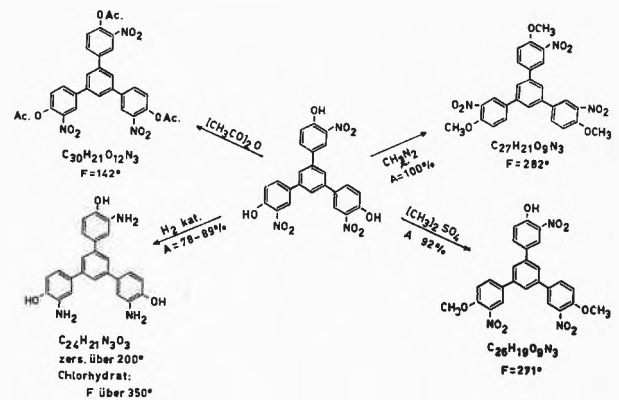
sprechend substituierten Acetophenonderivaten ausgegangen werden. Aus dem leicht zugänglichen 1,3,5-Tri-(*p*-bromphenyl)-benzol sowie der entsprechenden Chlorverbindung konnten eine Reihe von Triphenylbenzolderivaten mit guter Ausbeute erhalten werden.



Das mit Natronlauge aus den Trihalogenverbindungen zugängliche 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-benzol wird von Salpetersäure in der Kälte an den Außenkernen nitriert, im Gegensatz zum unsubstituierten Triphenylbenzol. Die erhaltene Nitroverbindung ist identisch mit 1,3,5-Tri-(4'-hydroxy-3'-nitrophenyl)-benzol, das auf einem anderen Wege erhalten wurde, durch Kondensation von 4-Brom-3-nitroacetophenon zum 1,3,5-Tri-(4'-brom-3'-nitrophenyl)-benzol und anschließende Verseifung mit Natronlauge.

Bei der Methylierung des dreifachen Nitrophenols mit Diazomethan entstand das 1,3,5-Tri-(4'-methoxy-3'-nitrophenyl)-benzol. Dieses erwies sich als identisch

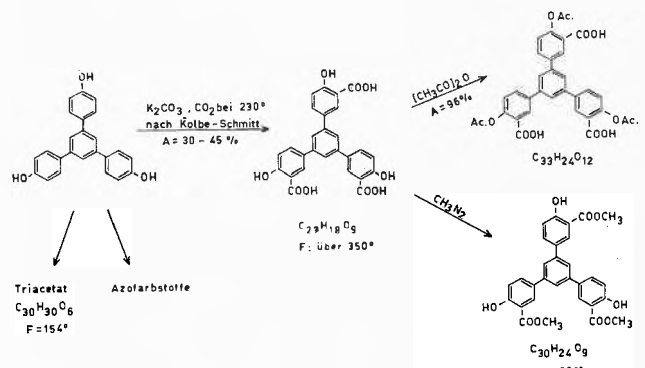
mit dem Produkt, das durch Kondensation von 4-Methoxy-3-nitroacetophenon hergestellt werden konnte.



Bei der Verätherung des dreifachen Nitrophenols mit Dimethylsulfat in Natronlauge entsteht, im Gegensatz zur Methylierung mit Diazomethan, quantitativ ein teilweise veräthertes Produkt mit einer freien Phenolgruppe.

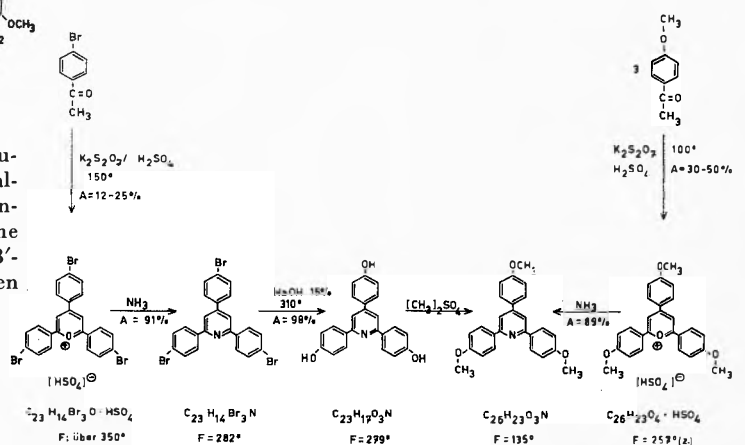
Mit Essigsäureanhydrid wird das Triacetat erhalten.

Die katalytische Reduktion des dreifachen *o*-Nitrophenols führt zu 1,3,5-Tri-(4'-hydroxy-3'-aminophenyl)-benzol.



Mit dem 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-benzol als Kupplungskomponente wurden verschiedene Azofarbstoffe hergestellt. Daneben wurde es in einer Reaktion nach KOLBE in das 1,3,5-Tri-(4'-hydroxy-3'-carboxyphenyl)-benzol übergeführt. Diese dreifache *o*-Hydroxycarbonsäure hat in 75% Äthanol einen mittleren *pK* von 4,5, Salicylsäure unter den gleichen Bedingungen *pK* 4,3.

Der Trimethylester dieser Trisalicylsäure wurde mit Diazomethan, das Triacetat mit Essigsäureanhydrid dargestellt.



Zu Vergleichszwecken wurden einige neue Verbindungen der Triphenylpyridinreihe hergestellt. Die als Ausgangsprodukte dienenden, sehr reaktionsfähigen Triphenylpyryliumhydrogensulfate entstehen bei der sauren Kondensation von substituierten Acetophenonen bei höheren Temperaturen. Die Umsetzung von Pyryliumsalzen mit Ammoniak zu Pyridinderivaten wurde von A. BAEYER beschrieben. Auf diese Art wurden hier 1,3,5-Tri-(*p*-methoxyphenyl)-pyridin sowie 1,3,5-Tri-(*p*-bromphenyl)-

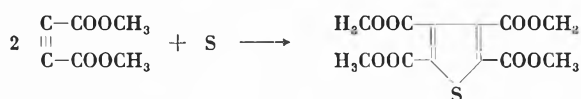
pyridin hergestellt. Die Tribromverbindung kann mit Natronlauge in das 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-pyridin übergeführt werden. Dieses ergibt bei der Verätherung mit Diazomethan das auch direkt aus dem entsprechenden Pyrylium Salz hergestellte 1,3,5-Tri-(*p*-methoxyphenyl)-pyridin.

H. HOPFF und A. HEER

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

## Untersuchungen in der Thiophenreihe\*

Schon 1895 hat A. MICHAEL die Addition von Schwefel an Acetylendicarbonsäuredimethylester, Fumarsäurediäthylester und Crotonsäuredimethylester untersucht. Aus dem Acetylendicarbonsäureester erhielt er Thiophentetracarbonsäureester nach der folgenden Gleichung:



Mit Fumarsäure- und Crotonsäureester erhielt A. MICHAEL keine einheitlichen Produkte, sondern Öle, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen und die er als Äthylsulfiddicarbonsäureester ansprach. Diese Formulierung erscheint wenig wahrscheinlich, und deshalb hat WÄGNER-JAUREGG nochmals die Reaktion von Crotonsäuremethyl ester mit Schwefel untersucht. Er erhielt als Hauptprodukt eine Verbindung, deren Analyse ungefähr auf Dimethyltetrahydrothiophendicarbonsäureester stimmt. In einer Ausbeute von 1% wurde von ihm auch der Dimethylthiophendicarbonsäureester in reiner Form isoliert.

Wir haben die Umsetzung von Acrylsäureestern, Fumar- und Crotonsäureestern mit Schwefel näher studiert. Während die Diäthylester in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von A. MICHAEL nur ölige Produkte lieferten, erhielten wir mit den entsprechenden Dimethylestern bei Temperaturen von 150 bis 200°C neben Ölen auch kristallisierte Produkte, die sich einwandfrei als Thiophenderivate identifizieren ließen.

Aus Acrylsäuremethyl ester und Schwefel wurde ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf Thiophendicarbonsäuredimethylester stimmt. Durch Chromatographieren ließ sich nachweisen, daß es sich hierbei um ein Gemisch von Thiophen-2,4- und Thiophen-2,5-dicarbonsäureester handelt. Die beiden Produkte erwiesen sich mit den synthetisch hergestellten Estern als identisch.

Die Thiophen-2,5-dicarbonsäure wurde aus Acetyl-aceton und Phosphorpentasulfid dargestellt. Die entsprechende 2,4-Verbindung wurde aus  $\alpha$ -Methylävalinsäure mit Phosphorsulfid und nachfolgender Oxydation mit Permanganat erhalten (siehe nachfolgendes Formelbild).

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

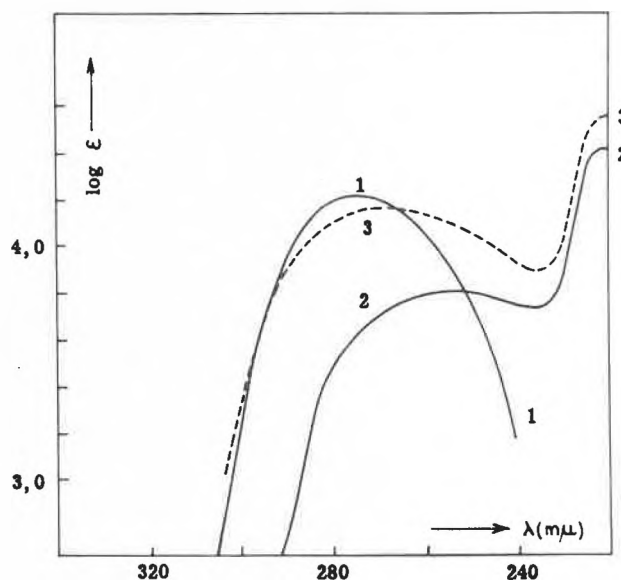
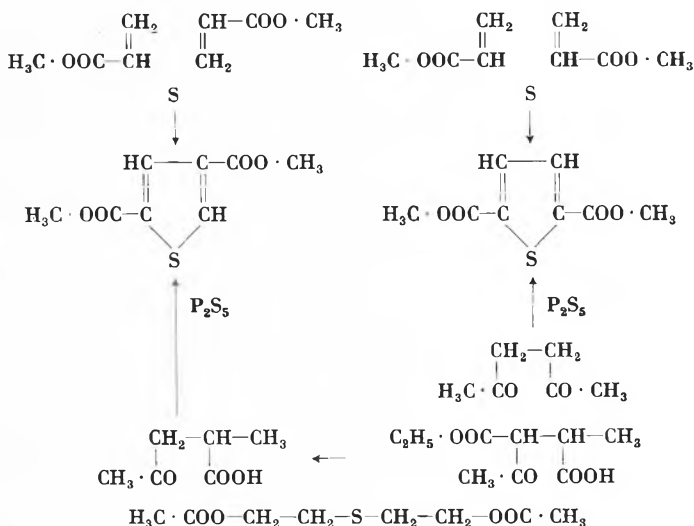


Abb. 1

- Kurve 1: Thiophen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 147 bis 148°  
Alkohol  $\lambda_{\text{max}}$  (m $\mu$ ) = 238-268,  $\log \epsilon = 4,228$
- Kurve 2: Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 120 bis 121°  
Alkohol  $\lambda_{\text{max}}$  (m $\mu$ ) = 256-257,  $\log \epsilon = 3,812$   
Alkohol  $\lambda_{\text{max}}$  (m $\mu$ ) = 220,  $\log \epsilon = 4,412$
- Kurve 3: Reaktionsprodukt vom Smp. 128 bis 129°  
Alkohol  $\lambda_{\text{max}}$  (m $\mu$ ) = 272-268,  $\log \epsilon = 4,18$   
Alkohol  $\lambda_{\text{max}}$  (m $\mu$ ) = 220,  $\log \epsilon = 4,55$

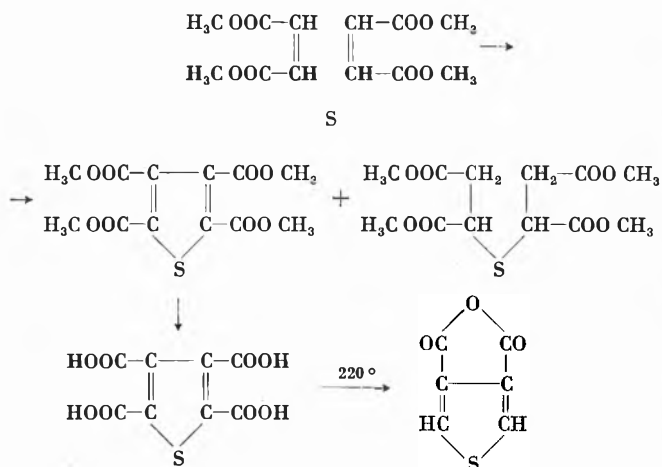


Die daraus mit Diazomethan erhaltenen Ester erwiesen sich mit den aus Acrylester und Schwefel erhaltenen identisch. Aus dem UV-Spektrum geht hervor, daß in der erhaltenen Estermischung aus Acrylsäureester der Thiophen-2,4-dicarbonsäureester überwiegt, da der Thiophen-2,5-dicarbonsäureester starke Endabsorption aufweist (Abb. 1).

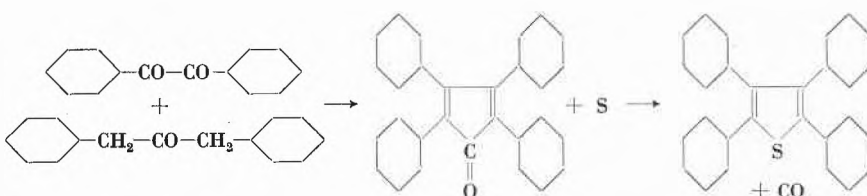
Daneben wurde in geringer Menge der Thiodipropionsäureester erhalten, der über das entsprechende Sulfon identifiziert werden konnte.

Sowohl Maleinsäure- wie Fumarsäuredimethylester reagieren mit Schwefel unter Bildung von Thio-phen-tetracarbonsäureestern in einer Ausbeute von 20%.

Die freie Säure spaltet beim Sublimieren 2 Carboxylgruppen ab und gibt das bekannte Anhydrid der Thiophen-2,4-dicarbonsäure. Aus den öligen Anteilen der Reaktion konnte durch Oxydation mit Permanganat das Sulfon des  $\beta,\beta$ -Dibernsteinsäuretetramethylesters erhalten werden. Die Reaktion verläuft also nach folgendem Schema:

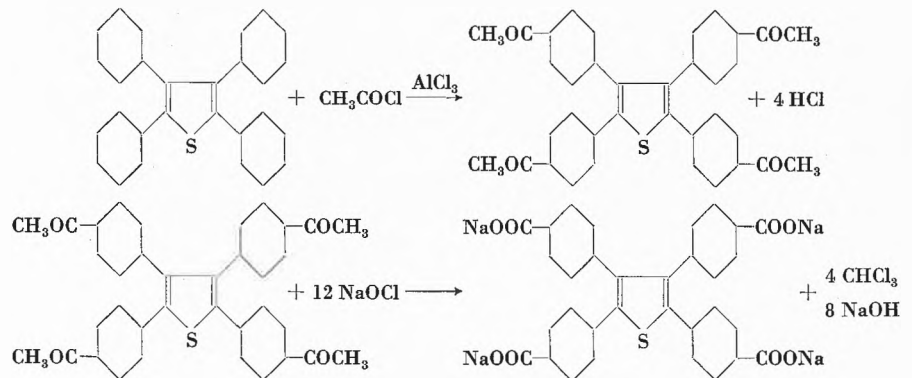


Die leichte Bildung des Tetraphenylthiophens aus Stilben, die schon E. BAUMANN 1895 feststellte, veranlaßte uns, auch diese Reaktion zur Herstellung von Thiophencarbonsäuren zu studieren.



Zimtsäure liefert dabei unter Decarboxylierung ein Gemisch von Diphenylthiophenen, während Zimtsäureäthylester ein Disulfid ergab. Als beste Darstellungsmethode erwies sich die Umsetzung von Benzil mit Dibenzylketon, die nach W. DILTNEY zum Tetraphenylcyclopentadienon führt, das beim Erhitzen mit Schwefel unter Kohlenoxydabspaltung Tetraphenylthiophen in ausgezeichneter Ausbeute ergibt.

Versuche zur Einführung von Carboxylgruppen mit Carbaminsäurechlorid ergaben wohl die gewünschten Säureamide. Als beste Methode erwies sich aber die Haloformreaktion durch Umsetzung mit Acetylchlorid und nachfolgendem Abbau mittels Chlorlauge, die eine Ausbeute von 95% ergab:



Als weitere Derivate des Tetraphenylthiophens (Thionessal) wurden die in der folgenden Tabelle dargestellten Verbindungen hergestellt:

Tab. 1

Zusammenstellung der neuhergestellten Thionessalderivate

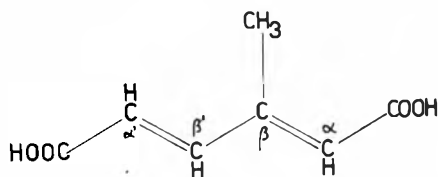
Thionessal	Smp.	Derivate	Smp.
<i>p</i> -tetraacetyl-	243–245°	Oxim 2,4-Dinitro-Phenylhydrazon	
<i>p</i> -tetrachloracetyl-	204–206°		
tetra- <i>p</i> -carbon-säure	sintert bei 250°	tetramethyl-ester tetraäthyl-ester Säurechlorid	193–194° 153–155°
dicarbonsäure	über 330°	dimethylester	204–206°

H. HOPFF und J. VON DER CRONE  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

## Die Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der $\beta$ -Methyl (cis $\alpha\beta$ )-Muconsäure\*

### 1. Einleitung

Im Jahre 1948 publizierten P. KARRER *et al.* eine Arbeit, in welcher die Oxydation von 4-Methyl-*o*-benzochinon zu *cis-cis*- $\beta$ -Methylmuconsäureanhydrid beschrieben wurde. Auch die Hydrolyse zur freien Säure wurde ausgeführt. Von J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTAD und P. SIMS (1951) wurde die Ansicht geäußert, daß es sich bei der von KARRER *et al.* dargestellten Säure nicht um das *cis-cis*-Isomere, sondern um die *cis-trans*-Form handeln müsse. Unser Ziel war, diese Frage direkt röntgenstrukturell zu lösen.



### 2. Bestimmung von Gitterkonstanten und Raumgruppe

Zuerst stellte sich das Problem, genügend große Kristalle zu erhalten. Dabei wurde versucht, aus verschiedenen Lösungsmitteln durch langsames Erkaltenlassen und Verdunsten des Lösungsmittels Einkristalle der nötigen Größe (einige zehntel Millimeter) herzustellen. Eine Acetonlösung lieferte schließlich beim sehr langsamen Eintrocknen zufällig das Gesuchte. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 174°C; die Mikroanalyse lieferte: 54,28% C (berechnet 53,84%), 5,79% H (berechnet 5,16%), Bruttoformel  $C_7H_8O_4$ .

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit Cu-K-Strahlung gemacht. Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben die Gitterkonstanten:

$$a = 7,24 \text{ \AA}, b = 13,02 \text{ \AA}, c = 7,84 \text{ \AA} \text{ (alle } \pm 0,02 \text{ \AA)}, \\ \beta = 94^\circ 36' \pm 18'.$$

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode eingeeignt zwischen 1,305 (*o*-Dichlorbenzol) und 1,499 (Brombenzol), ungefähr gleich 1,40. Damit ergaben sich  $Z = 4$  Moleküle pro Elementarzelle; umgekehrt wird mit  $Z = 4$  die Dichte gleich 1,408  $g\text{ cm}^{-3}$ .

Die beobachteten Auslöschungen «(0*k*0) nur mit  $k = 2n$  und (*h*0*l*) nur mit  $h + l = 2n$  vorhanden», führten eindeutig auf die Symmetriegruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/n$ . Dies wurde noch durch das WILSON-Verhältnis 0,654 (theoretisch: zentrisch 0,637, azentrisch 0,785) und den [*N*(*z*)-*z*]-Test bestätigt.

\* Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern. Mitteilung Nr. 107, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes der Universität Bern.

### 3. Bestimmung von Kristall- und Molekülstruktur

Zur Intensitätsmessung wurden Multipel-equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen mit Drehachsen // *a* und // *c* gemacht. Der Schwenkbereich wurde so groß gewählt, daß auf einer Schichtlinie sämtliche nicht identische Reflexe registriert wurden. Parallel *a* wurden 0. bis 5. Schichtlinie und parallel *c* 0. bis 7. Schichtlinie aufgenommen. Später wurde dann festgestellt, daß damit von den 1762 theoretisch beobachtbaren Reflexen 1207 auf Aufnahmen um beide Achsen, 389 nur auf solchen um *c*, 162 nur auf solchen um *a* und vier nirgends zu finden sein sollten. Trotzdem möglichst große Kristalle verwendet wurden, betrug die Belichtungszeit wegen des kleinen Streuvermögens für die Multipel-Aufnahmen 120 bis 160 Stunden und mußte für die höheren Schichtlinien wegen des längeren Weges des Röntgenstrahls im Kristall noch verlängert werden.

Für die Multipel-Aufnahmen (vier Filme und fünfter nur im stärksten Bereich) wurde Kodak-No-Screen-Medical-X-Ray-Film mit einem Schwächungskoeffizienten von 4,4 verwendet. Die Aufnahmen zur Bestimmung der Gitterkonstanten dagegen wurden auf Kodak-Blue-Brand-Film gemacht.

Die Intensitäten aller Reflexe wurden durch visuellen Vergleich mit einer Intensitätsskala bestimmt. Letztere war durch Aufnahmen des gleichen Reflexes mit steigender Belichtungszeit hergestellt worden. Reflexe, die nicht beobachtbar waren, erhielten die Intensität: kleiner als die schwächste noch beobachtbare. Die Werte (*x*-Werte genannt) wurden auf Lochkarten übertragen.

Auf dem elektronischen Rechenlocher IBM 604-4 wurde nach der Formel:

$$\sin^2 \Theta = 0,011474217 h^2 + 0,003505695 k^2 + 0,009806079 l^2 \\ + 0,001706154 hl$$

für jeden möglichen Reflex eine Karte mit den Indizes und  $\sin^2 \Theta$  gelocht. Auf diese Reflexkarten wurden mittels Mark-Sensing die geschätzten *x*-Werte übertragen. Außerdem wurden die nötigen Korrekturfaktoren für Lorentz- und Polarisationsfaktoren auf die Karten übertragen bzw. berechnet. In einem weiteren Arbeitsgang wurden die *x*-Werte wegen des schiefen Filmdurchgangs korrigiert, auf Zehner-Logarithmen umgerechnet, Lorentz- und Polarisationsfaktor angebracht und noch die  $a_1/a_2$ -Aufspaltung berücksichtigt. Die Formel sieht so aus:

$$^{10} \log F_{rel}^2 = \{(\text{Film Nr.})(1/\cos \nu) + x\text{-Wert}\} 0,64345 + a_1/a_2\text{-} \\ \text{Korrektur} + \frac{1}{2} \log Q + \frac{1}{2} \log (\sin^2 \Theta - \sin^2 \nu) \\ a_1/a_2\text{-Korrektur} = 0 \text{ für } \sin^2 \Theta \text{ kleiner untere Aufspal-} \\ \text{tungsgrenze} \\ = 0,176 \text{ für } \sin^2 \Theta \text{ größer obere Aufspal-} \\ \text{tungsgrenze} \\ = \frac{0,176 (\sin^2 \Theta - \sin^2 \Theta_{\text{untere}})}{(\sin^2 \Theta_{\text{obere}} - \sin^2 \Theta_{\text{untere}})}$$

Um die verschiedenen Filme auf gleiche Basis zu bringen, wurden bei allen auf mehr als einem Film geschätzten Reflexen, die außerdem nicht «kleiner als» waren, die Differenzen gebildet. Für die verschiedenen Schichtlinienkombinationen wurden die mittleren Differenzen ermittelt. Aus diesen erhielt man die Korrekturen für die verschiedenen Schichtlinien. Damit wurden die verschiedenen Daten auf annähernd gleiche Basis gebracht. Das ganze wurde noch zweimal wiederholt und dabei Reflexe, die große Differenzen zeigten, nicht mehr berücksich-

tigt. Als nächste Stufe wurde bei allen Reflexen, die auf verschiedenen Filmen geschätzt worden waren, die Mittelwerte gebildet. Dabei wurde auch bei den «kleiner als»-Reflexen 0,301 abgezogen, d.h. die halbe Intensität eingesetzt, und bei den fraglichen sehr schwachen 0,150 abgezogen. Nach dem Entlogarithmieren wurde mittels einer WILSON-Statistik die absolute Basis und der Temperaturfaktor bestimmt. Letzterer ergab sich zu  $B = 4,77 \text{ \AA}^2$ .

Da ein Symmetriezentrum vorliegt und die unitären Strukturamplituden Werte bis 0,67 erreichen, lag es nahe, die Methode der Vorzeichenbestimmung mittels Ungleichungen, welche strukturchemisch nur die Kenntnis der (ungefähren) Bruttoformel (neben  $Z$ ) voraussetzt, anzuwenden. Zwar arbeitete die Ungleichung

$$(U_H \pm U_K)^2 \leq (1 \pm U_{H+K}) (1 \pm U_{H-K})$$

nur in relativ wenigen Fällen, da die Anzahl der großen  $U$  recht klein war. Doch gelang es dann mit Hilfe der statistischen Gleichung

$$S_{H+K} = \overline{S(S_H)(S_K)}$$

nach SAYRE-ZACHARIASEN-COCHRAN die Vorzeichen von 207 Reflexen zu bestimmen (105 positive, 102 negative).

Damit wurde jetzt eine dreidimensionale Fourier-Synthese ausgeführt (Schnitte  $\perp a$  von 0 bis  $15/60$ ). In ihr wurden zuerst die stärksten Maxima angeschrieben und, bei Schnitt 0 beginnend, sieben gefunden. In einem zweiten Durchgang wurden alle restlichen eindeutigen Maxima numeriert und so total elf erhalten. Dies entspricht der Anzahl der erwarteten Atome (4 Sauerstoffe und 7 Kohlenstoffe) in der asymmetrischen Einheit. Die nach BOOTH ermittelten Koordinaten der Maxima wurden dann graphisch zwischen die berechneten Rasterpunkte  $\frac{a}{30}, \frac{b}{60}, \frac{c}{60}$  interpoliert.

Zuerst wurden unter Annahme von  $\beta = 90^\circ$  die Abstände zwischen allen Atomen in der ganzen Zelle bestimmt. Es ergaben sich 11 Abstände zwischen 1,1 und 1,7  $\text{\AA}$ , keine zwischen 1,7 und 2,1  $\text{\AA}$  und 16 zwischen 2,1 und 2,7  $\text{\AA}$ . Es sind also 11 Abstände benachbarter und 16 Abstände übernächster Atome vorhanden. Beim Zeichnen der Zusammenhänge ergibt sich, daß *nicht ein offenkettiges Molekül mit drei Verzweigungen* (2 Carboxyl, 1 Methyl) *vorliegen kann*, sondern, daß zwischen der  $\alpha$ -Carboxylgruppe und der  $\alpha'\beta'$ -Doppelbindung ein *Ring-schluß* durch Anlagerung des  $-\text{OH}$  an die Doppelbindung stattgefunden haben muß. Es finden sich so vier Verzweigungen im Molekül.

Zur Berücksichtigung von  $\beta$  wurde auf *ortho*-Koordinaten umgerechnet und mit diesen die 27 interessanten Abstände und daraus dann noch die Bindungswinkel neu ermittelt (Tabelle 1, Kolonne I). Einige Winkel und Abstände ergaben sich als recht groß oder klein verglichen mit den sonst üblichen Werten; doch erwiesen sich die Abweichungen immerhin nicht größer als 10 bis 15%. Dies ist recht gut, wenn man bedenkt, wie wenige der experimentellen Daten eigentlich zu diesem Resultat führten.

Tab. 1. Abstände und Winkel in der Struktur des Lactons der  $\beta$ -Methyl (*cis* $\beta$ )-Muconsäure

	I	II	$\angle$	I	II
$\text{O}_6 \cdots \text{O}_1$	2,75	2,71	$\text{O}_1 \text{ C}_{10} \text{ C}_7$	$128^\circ$	$127^\circ$
$\text{O}_1 - \text{C}_{10}$	1,14	1,20	$\text{O}_1 \text{ C}_{10} \text{ O}_2$	$127^\circ$	$124^\circ$
$\text{C}_{10} - \text{O}_2$	1,34	1,34	$\text{C}_7 \text{ C}_{10} \text{ O}_2$	$104^\circ$	$109^\circ$
$\text{O}_1 \cdots \text{O}_2$	2,22	2,24	$\text{C}_{10} \text{ C}_7 \text{ C}_{11}$	$111^\circ$	$106,5^\circ$
$\text{C}_{10} - \text{C}_7$	1,50	1,50 <sub>5</sub>	$\text{C}_7 \text{ C}_{11} \text{ C}_8$	$135^\circ$	$129^\circ$
$\text{C}_7 - \text{C}_{11}$	1,26	1,35	$\text{C}_8 \text{ C}_{11} \text{ C}_4$	$111^\circ$	$119^\circ$
$\text{C}_{11} - \text{C}_8$	1,58	1,52	$\text{C}_7 \text{ C}_{11} \text{ C}_4$	$114^\circ$	$111,5^\circ$
$\text{C}_{11} - \text{C}_4$	1,50	1,51	$\text{C}_{11} \text{ C}_4 \text{ C}_9$	$115^\circ$	$109^\circ$
$\text{C}_4 - \text{O}_2$	1,55	1,48	$\text{C}_9 \text{ C}_4 \text{ O}_2$	$104^\circ$	$106^\circ$
$\text{C}_4 - \text{C}_9$	1,48	1,56	$\text{C}_{11} \text{ C}_4 \text{ O}_2$	$97^\circ$	$101,5^\circ$
$\text{C}_9 - \text{C}_3$	1,54	1,55	$\text{C}_4 \text{ O}_2 \text{ C}_{10}$	$113^\circ$	$111,5^\circ$
$\text{C}_8 - \text{O}_5$	1,17	1,16 <sub>5</sub>	$\text{C}_4 \text{ C}_9 \text{ C}_3$	$112^\circ$	$108,5^\circ$
$\text{C}_9 - \text{O}_6$	1,33	1,35	$\text{C}_9 \text{ C}_3 \text{ O}_5$	$126^\circ$	$126,5^\circ$
$\text{O}_5 \cdots \text{O}_6$	2,22	2,24	$\text{C}_9 \text{ C}_3 \text{ O}_6$	$109^\circ$	$107,5^\circ$
			$\text{O}_6 \text{ C}_3 \text{ O}_5$	$125^\circ$	$126,5^\circ$

I: Koordinaten aus dreidimensionaler Fourier-Synthese.  
II: Koordinaten nach fünfter Verfeinerung.

Mit den oben erhaltenen Koordinaten wurden mittels Lochkarten für alle Reflexe die  $F(h, k, l)$  berechnet. Die Formel lautet:

$$F = 4 \left[ \sum_{j=1}^{11} f_j \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \right]$$

für  $h + k + l = 2n$

und  $F = -4 \left[ \sum_{j=1}^{11} f_j \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \right]$

für  $h + k + l = 2n + 1$

Zuerst wurden mit IBM-Typen 602A, 077 und 519 die cos- und sin-Werte ausgerechnet. Dann wurde auf dem IBM 604-4 die Multiplikation derselben ausgeführt und gleichzeitig über die vier im gleichen Gang berechneten Produkte summiert. In einem zweiten Durchgang wurde hier mit  $f$  multipliziert und die Totalsumme gebildet.

Die  $F_{\text{ber.}}/F_{\text{beob.}}$ -Statistik ergab die Werte zur Korrektur auf absolute Basis zu 1,025 und den Temperaturfaktor zu  $B = 4,423 \text{ \AA}^2$ .

Die  $F_{\text{ber.}}$  wurden mit dem Temperaturfaktor multipliziert, die  $F_{\text{beob.}}$  auf absolute Basis gebracht, die Dif-

Tab. 2. Koordinaten (I aus Fourier-Synthese, II nach fünffacher Verfeinerung)

Atom	I			II		
	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
1 O	0,0067	0,1150	0,3848	0,0127	0,1158 <sub>5</sub>	0,3864 <sub>5</sub>
2 O	0,0027	0,9795	0,2143	0,0013	0,9786 <sub>5</sub>	0,2131
3 C	0,0865	0,7603	0,1262	0,0833	0,7597	0,1205 <sub>5</sub>
4 C	0,1438	0,0983	0,8618	0,1414 <sub>5</sub>	0,0928	0,8644
5 O	0,1417	0,7900	0,9983	0,1350	0,7897	0,9927
6 O	0,1623	0,6853	0,2220	0,1630	0,6845	0,2196
7 C	0,2297	0,4772	0,8095	0,2240	0,4749	0,8192
8 C	0,9925	0,3887	0,3508	0,9968	0,3906 <sub>5</sub>	0,3318
9 C	0,0815	0,1978	0,7893	0,0883	0,2015	0,7924
10 C	0,0683	0,9518	0,6830	0,0725	0,9522	0,6864
11 C	0,1905	0,5527	0,7137	0,1867	0,5557	0,7149

ferenzen berechnet und dann der  $R$ -Wert bestimmt. Es wurde gefunden

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{beob.}| - |F_{ber.}||}{\sum |F_{beob.}|} = 28,2\% \quad \begin{array}{l} \text{über alle Reflexe} \\ \text{summiert, nicht-beob.} \\ \text{mit halbem Gewicht} \end{array}$$

Dabei zeigt der  $R$ -Wert im Mittel eine Zunahme mit  $\sin^2\theta$ . Dies kann durch folgende Annahme erklärt werden: Die Koordinaten sind noch ziemlich ungenau, und daher sind bei höheren Indizes, und damit auch bei höheren  $\sin^2\theta$ , die Summen  $hx + ky + lz$  unrichtiger als bei niedrigen Indizes.

Die bis jetzt vorliegenden Daten wurden im *N. Y. Data Processing Center* einer fünffachen *least-square*-Verfeinerung unterworfen, wobei der  $R$ -Wert auf 20,3% sank. Die erhaltenen neuen Koordinaten sind zusammen mit den aus der Fourier-Synthese genommenen in Tabelle 2 (I = alte, II = neue Koordinaten) vereinigt; die sich ergebenden neuen Abstände und Winkel sind in Abb. 1 und in Tabelle 1 (Kolonne II) enthalten. Die Summe der Winkel um das  $C_3$ -,  $C_{11}$ - bzw.  $C_{10}$ -Atom ist

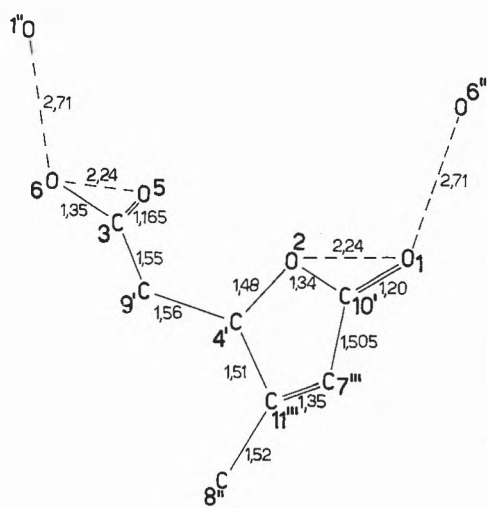


Abb. 1. Innermolekulare Abstände (nach fünfter Verfeinerung) durch Symmetriezentrum, Digyroide, Gleitspiegel Ebene in Ausgangsatom überführbar

$360,6^\circ$ ,  $360,0^\circ$  bzw.  $359,6^\circ$ ; am  $C_4$ -Atom  $316,7^\circ$  und im Fünfering  $539,6^\circ$  (theoretisch  $540^\circ$ ); d. h. dieser Teil des Moleküls ist praktisch eben (vgl. z. B. Abb. 2). Es wäre möglich, daß bei einer etwas anderen Verfeinerungsmethode sich etwas andere Abstände ergeben würden; diese sind also nicht ganz endgültig. Die Abbildungen 2 bis 4 zeigen das Molekül in den drei Projektionen. Die Moleküle halten durch H-Bindungen kettenförmig zum Kristall zusammen.

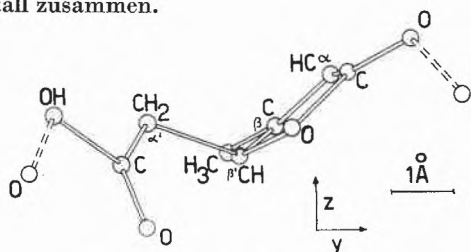


Abb. 2. Projektion des Moleküls //  $y, z$

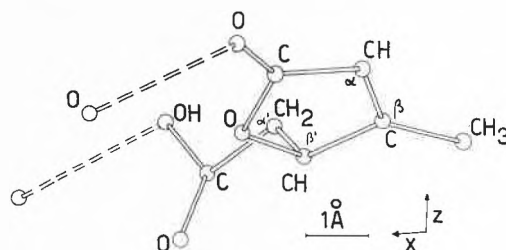


Abb. 3. Projektion des Moleküls //  $x, z$

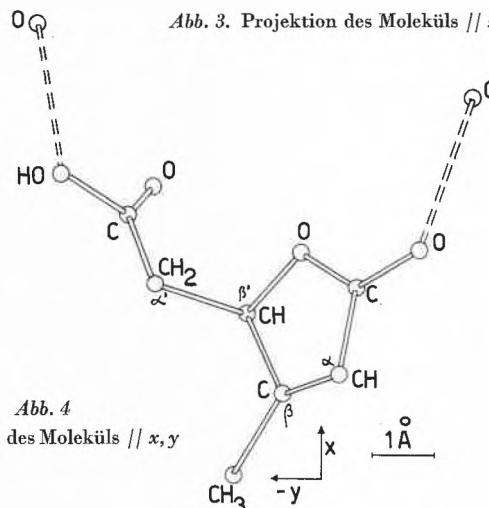


Abb. 4  
Projektion des Moleküls //  $x, y$

#### 4. Zusammenfassung

Kleine nadelige Kriställchen wurden in den ersten Versuchen verwendet und praktisch die gleichen Gitterkonstanten wie später gefunden. Der größere Teil der Moleküle scheint daher in festem Zustand als Lacton und nicht als dazu *isomere* freie  $\beta$ -Methylmuconsäure vorzuliegen. – Es ist damit nun auch streng bewiesen, daß bei der freien Säure an derjenigen Doppelbindung ( $\alpha\beta$ ), welche die  $CH_3$ -Gruppe trägt, *cis*-Konfiguration herrscht. Leider bleibt aber die Frage nach der Natur der Konfiguration an der anderen Doppelbindung ( $\alpha'\beta'$ ) immer noch unbeantwortet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. KARRER für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. KÜHNIS für präparative Mithilfe, Herrn Mag. scient. M. H. MLADECK für Mithilfe und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung bestens.

Die International Business Machines IBM, Extension Suisse in Bern und Zürich, der Schweizerische Metall- und Uhrarbeitsverband in Bern, die Generaldirektion der Schweizerischen Bundesbahnen und die Firma Nielsen S.A. in Luzern haben uns Lochkartenmaschinen zur Verfügung gestellt und uns bei ihrer Anwendung geholfen, wofür ebenfalls bestens gedankt sei.

#### Literatur

- P. KARRER, R. SCHWYZER und A. NEUWIRTH, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1210–4.  
J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTAD und PETER SIMS, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 3386–98, 3398–3402.

H. JAGGI und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre  
Mineralogisches Institut, Universität Bern

## Die Kristallstruktur von 2,3-Diphenylbutan (Mesoform)\*

Dreh- und Weißenberg-Aufnahmen an den dünnen plättchenförmigen Stengeln ( $//c$  mit  $b \perp$  Plättchen-ebene) ergaben die Gitterkonstanten  $a = 7,00$ ,  $b = 17,50$ ,  $c = 5,78 \text{ \AA}$  (alle  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ),  $\beta = 117,5^\circ$ ,  $V = 629,0 \text{ \AA}^3$  und die Raumgruppe  $C_{2h}^5-P2_1/a$  mit  $Z = 2$  Molekülen der Symmetrie  $C_i-\bar{1}$  in der Elementarzelle ( $d_x$  wird gleich  $1,11 \text{ gcm}^{-3}$ ). Die Intensitäten von 1370 Reflexen wurden

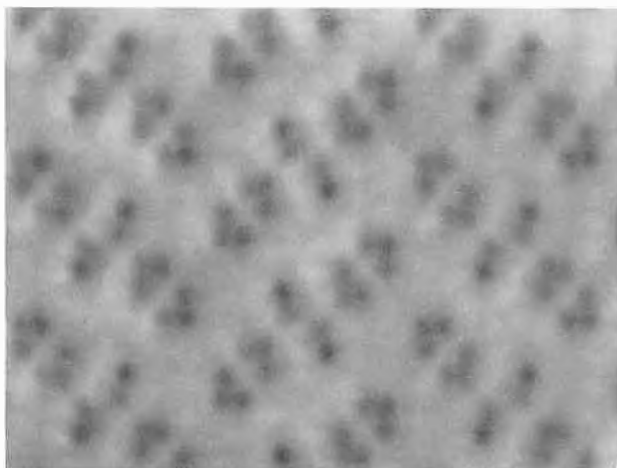


Abb. 1. Projektion der 2,3-Diphenylbutanstruktur  $//c$ . Horizontale Achse =  $b$ , vertikale =  $a'$

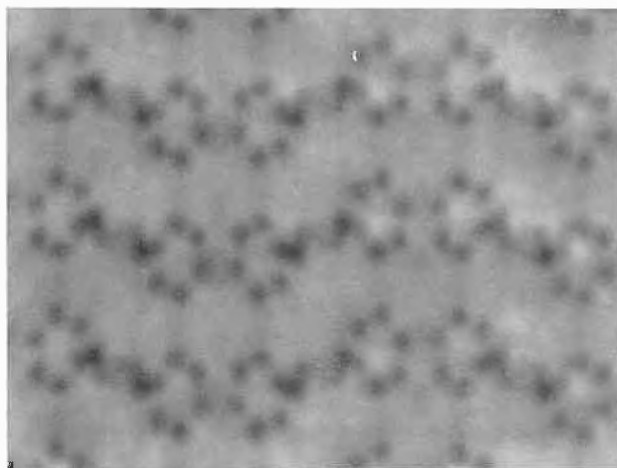
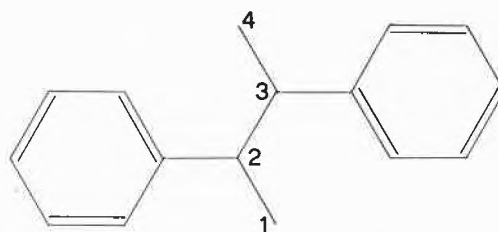


Abb. 2. Projektion der 2,3-Diphenylstruktur  $//a$ . Horizontale Achse =  $b$ , vertikale =  $c'$

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern. Mitteilung Nr. 108, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes der Universität Bern

teils (nicht-integrierte Aufnahmen) visuell mit Hilfe einer Vergleichsskala, teils (integrierte und nichtintegrierte Aufnahmen) mittels eines «Nonius-Mikrodensitometers» gemessen. Es gelang nicht, die Struktur nur mit Hilfe von Patterson-Projektionen zu bestimmen. Deshalb wurde die direkte Methode der Vorzeichenbestimmung mittels Ungleichungen und nach ZACHARIASEN-COCHRAN-SAYRE angewandt. Dazu wurde der elektronische Rechenlocher IBM 604-4 verwendet, der in kurzer Zeit etwa 150 Vorzeichen lieferte. Es wurden nun mit dem Photosommateur nach VON ELLER zwei Fourier-Projektionen, nämlich  $(hk0)$  mit 42 Reflexen und  $(0kl)$  mit 39 Reflexen, berechnet, welche die Struktur eindeutig ergaben ( $R \approx 0,28$ ); vgl. Abb. 1 und 2, welche allerdings mit 120 Reflexen, deren Vorzeichen auf Grund der gefundenen und verfeinerten Struktur berechnet wurden, ausgeführt worden sind. Am Institut Européen de Calcul Scientifique in Paris wurden hierauf zwei *least-square*-Verfeinerungen mit dem Programm NY-XR2 ausgeführt, deren genaue Diskussion noch aussteht. Der  $R$ -Wert sank auf  $\approx 0,21$ . Der mittlere (C-C)-Abstand im Sechsering beträgt  $1,38 \text{ \AA}$ .



Anhang

Die Daten für das *1,4-Diphenylbutan* ergaben sich zu  $a = 12,60$ ,  $b = 8,75$ ,  $c = 5,79 \text{ \AA}$  (alle  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ),  $\beta = 91^\circ 16'$ ,  $V = 638,2 \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $C_{2h}^5-P2_1/a$ . Es ist  $d_{100}$  (2,3-Diphenylbutan) =  $6,21 \text{ \AA}$  und  $d_{100}$  (1,4-Diphenylbutan) =  $12,60 \text{ \AA}$ . Eventuell sind die beiden Strukturen verwandt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. H. S. SCHALTEGGER für die Herstellung der Verbindungen, der Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz und der Stiftung Dr. Joachim de Giacomini der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft für Unterstützung bestens. Der IBM-Corporation, Extension Suisse, dem Schweizerischen Metall- und Uhrenarbeiterverband und der Generaldirektion der Schweizerischen Bundesbahnen sind wir für die Möglichkeit der Verwendung ihrer Lochkartenanlagen zu Dank verpflichtet.

G. F. BONSMAS und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre  
Mineralogisches Institut, Universität Bern

## Über die Struktur der Hydroxidchloride $MeOHCl$ \*

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß sich die Struktur der Hydroxidchloride  $MeOHCl$  einer größeren Zahl zweiwertiger Metalle auf die Magnesiumhydroxidstruktur (C6-Typ) zurückführen läßt, indem die Hälfte der OH durch Cl-Ionen ersetzt ist<sup>1</sup>. Aus den Röntgendiagrammen der zum Teil nur in unvollkommen kristallisierter Form vorliegenden Präparate wurde geschlossen, daß bei Metallen mit einem Ionenradius bis und mit 0,8 Å die Cl-Ionen zu beiden Seiten der Metallionenschichten angeordnet sind, bei Cd und Ca mit einem Ionenradius von 0,97 und 0,99 Å einseitig (HOARD und GRENKO<sup>2</sup>).

Durch sehr lang andauerndes Erhitzen der zuerst anfallenden fehlgeordneten Verbindungen gelang es, diese in vollkristalline überzuführen und durch Variation der Bildungsbedingungen bei einigen Metallen 2 Modifikationen zu erhalten. Beim stabilen  $\beta ZnOHCl$  und  $\beta MnOHCl$  konnten Kristalle hergestellt werden, die für Einkristallaufnahmen groß genug waren.

Durch Indizieren der Guinier-Aufnahmen nach der Methode von DE WOLFF<sup>3</sup> ergab sich, daß sich die gefundenen Verbindungen 6 verschiedenen Kristallarten zuordnen lassen. Hexagonal kristallisiert sind  $MgOHCl$ ,  $NiOHCl$  und  $\beta MnOHCl$  und in einem andern Gittertyp kristallisierend  $CdOHCl$  und  $CaOHCl$ . Vom  $CdOHCl$  ist die Struktur vor längerer Zeit durch HOARD und GRENKO bestimmt worden.  $CoOHCl$  und  $\alpha MnOHCl$  sowie  $\beta ZnOHCl$  und  $\beta FeOHCl$  sind rhombisch,  $CuOHCl$  sowie  $\alpha ZnOHCl$  und  $\alpha FeOHCl$  monoklin.

Alle diese Hydroxidchloride besitzen Schichtengitter, die sich in der früher angegebenen Weise vom C6-Typ ableiten, mit undeformierten Schichten bei den hexagonalen, schwach deformierten bei den übrigen Gittertypen. Die Elementarzelle enthält 2, 3 oder 6 ( $n$ ) Schichten.

In der folgenden Tabelle sind die Gitterdimensionen zusammengestellt. Zum besseren Vergleich ist auch bei den hexagonalen Typen ein *ortho*-rhombisches Achsenkreuz gewählt. In der 6. Kolonne ist  $c' = \frac{c}{n}$ , d. h. der Abstand zweier Schichten eingetragen.  $a''/a'$  ist ein Maß für die Deformation der Schicht<sup>1</sup>.

Aus den Zahlen der Tabelle, vor allem dem Verhältnis des Schichtabstandes  $c'$  zum mittleren Abstand der Metallionen in der Schicht  $\bar{a}$  ergibt sich, daß deutlich zwei Gruppen zu unterscheiden sind, die 5 Gittertypen der Metalle mit kleinerem Ionenradius ( $Cu^{2+}$  bis  $Mn^{2+}$ ) sind unter sich sehr ähnlich und deutlich verschieden von demjenigen von  $CdOHCl$  und  $CaOHCl$ .

Von  $\beta ZnOHCl$  wurde eine vollständige Strukturbestimmung durch Fourier-Synthese durchgeführt<sup>4</sup>. Die Chloridionen ersetzen, wie vorausgesagt, zu beiden Seiten der Metallionen je die Hälfte der Hydroxidionen. Sie bilden, wie schon F. AEBI<sup>5</sup> aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet hat, parallellaufende Zickzackketten. Dabei liegen die Chloridionen in einer Ebene, die weiter von der Metallionenschicht entfernt ist als die Hydroxidionen. Jedes Zinkion ist von 3 OH- und 3 Cl-Ionen in einem ziemlich stark deformierten Oktaeder umgeben.  $\beta FeOHCl$  bildet mit  $\beta ZnOHCl$  eine vollständige Mischkristallreihe.

Die übrigen Hydroxidchloride dieser Gruppe besitzen sehr ähnliche Strukturen. Sie unterscheiden sich vor allem in der Art der Übereinanderlagerung der Schichten und im Grad der Deformation; diese ist am größten beim  $CuOHCl$ .

Die Verschiedenheit der Anordnung der Chloridionen bei der ersten Gruppe und bei  $CdOHCl$  und  $CaOHCl$  ist durch die Größe des Ionenradius bedingt. Für die Strukturunterschiede innerhalb der einzelnen Gruppen, besonders der ersten, ist die Konfiguration der Elektronenhülle wesentlich mit verantwortlich.

Wir möchten der Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. P. M. DE WOLFF, Delft, für seine Mithilfe bei der Indizierung der Pulverdiagramme und Herrn Professor NOWACKI, in dessen Institut die Strukturbestimmung durch H. E. FORSBERG ausgeführt wurde, für seine Unterstützung bestens danken.

Abb. 1. Strukturdaten über  $MeOHCl$

$Me^{2+}$	$r_I$	$\beta$	$a$	$b (= 2a'')$	$c'$	$a''/a'$	$c'/\bar{a}$	$n$	$V_Z$
$Cu^{2+}$	—	$115^\circ 6'$	5,55	6,66	5,54	0,971	1,69	2	51,2
$Mg^{2+}$	0,65	$90^\circ$	5,75	6,64	5,73	1,000	1,73	6	54,9
$Ni^{2+}$	0,69	$90^\circ$	5,64	6,51	5,65	1,000	1,73 <sub>s</sub>	6	51,8
$Co^{2+}$	0,72	$90^\circ$	5,75	6,60	5,69	1,003	1,73	6	54,0
$Zn^{2+\alpha}$	0,74	$108^\circ 57'$	5,86	6,57	5,67 <sub>s</sub>	1,022	1,70	3	54,6
$\beta$		$90^\circ$	5,86	6,57 <sub>s</sub>	5,66	1,022	1,69 <sub>s</sub>	2	54,3
$Fe^{2+\alpha}$	0,75	$109^\circ 10'$	5,93	6,66	5,67 <sub>s</sub>	1,021	1,68	3	56,0
$\beta$		$90^\circ$	5,93	6,66	5,66 <sub>s</sub>	1,021	1,67 <sub>s</sub>	2	55,9
$Mn^{2+\alpha}$	0,80	$90^\circ$	6,07	6,91	5,73	1,007	1,66	6	60,1
$\beta$		$90^\circ$	5,96 <sub>s</sub>	6,92	5,73	1,000	1,65	6	59,4
$Cd^{2+}$	0,97	$90^\circ$	6,34	7,32	5,13	1,000	1,40	2	59,6
$Ca^{2+}$	0,99	$90^\circ$	6,69	7,73	4,95	1,000	1,28	2	64,0

\* Vorläufige Mitteilung. Kurzreferat anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. Februar 1959 in Bern.

<sup>1</sup> W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

<sup>2</sup> J. L. HOARD und J. D. GRENKO, *Z. Kristallogr.* 87 (1934) 110.

<sup>3</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 591.

<sup>4</sup> Einzelheiten über die Strukturdaten erscheinen an anderem Orte.

<sup>5</sup> F. AEBI, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 26.

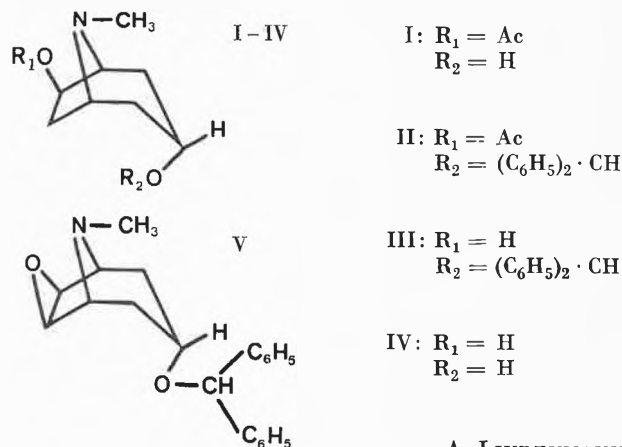
## Über Synthesen von Scopin-benzhydryläthern\*

Die Chemie der Tropanalkaloide wurde in den letzten Jahren außerordentlich stark bearbeitet, wobei neben der Aufklärung stereochemischer Fragen auch zahlreiche synthetische Arbeiten ausgeführt wurden. Nachdem sich Benzhydryläther verschiedener Tropanderivate als pharmakologisch wertvolle Verbindungen erwiesen haben, wurden nun ebenfalls Benzhydryläther des Scopins, dem Alkamin des Scopolamins, hergestellt. Als Ausgangsmaterialien dienten einerseits  $6\beta$ -Hydroxy-tropinon, dessen räumliche Konfiguration in früheren Arbeiten festgelegt worden war, und andererseits Scopin, das totalsynthetisch oder durch Hydrolyse von Scopolamin gewonnen werden kann.

Ausgehend von  $6\beta$ -Hydroxy-tropinon wird über eine mehrstufige Reaktionsfolge – Zwischenprodukte sind u. a. die Verbindungen I, II, III – der Scopin-benzhydryläther (V) aufgebaut. Verätherung von Scopin mit Diphenyldiazomethan führt

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern. Eine ausführliche Mitteilung wird in den *Helvetica Chimica Acta* veröffentlicht.

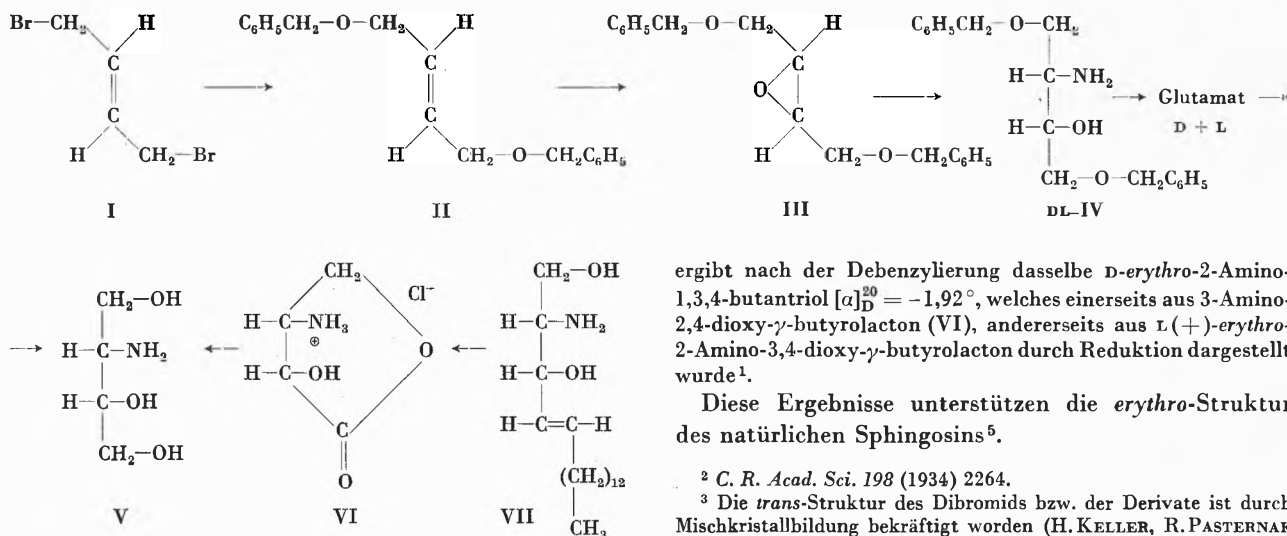
zum gleichen Produkt. Umsetzung von  $3\alpha,6\beta$ -Dihydroxy-tropan (IV) liefert ein Gemisch der  $3\alpha$ -Hydroxy-tropanyl- $6\beta$ -benzhydryläther und  $6\beta$ -Hydroxy-tropanyl- $3\alpha$ -benzhydryläther. Der letztere wird ebenfalls zum Scopin-benzhydryläther (V) weiter verarbeitet.



A. LINDENMANN  
Sandoz AG, Basel

## Eine stereospezifische Synthese von erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan\*

In früheren Mitteilungen<sup>1</sup> wurde der Ozonabbau des Triacetylspingosins (VII) und die Isolierung von 3-Amino-2-hydroxy- $\gamma$ -butyrolacton-hydrochlorid (VI) beschrieben. Diese Verbindung ergibt durch Reduktion das linksdrehende 2-Amino-1,3,4-butantriol, welches auf folgendem stereospezifischen Weg synthetisiert worden ist:



Diese Ergebnisse unterstützen die erythro-Struktur des natürlichen Spingosins<sup>5</sup>.

<sup>2</sup> C. R. Acad. Sci. 198 (1934) 2264.

<sup>3</sup> Die trans-Struktur des Dibromids bzw. der Derivate ist durch Mischkristallbildung bekräftigt worden (H. KELLER, R. PASTERNAK und H. v. HALBAN, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 512.

<sup>4</sup> E. L. ELIEL, *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956, S. 112.

<sup>5</sup> C. A. GROB und F. GADIANT, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1145.

J. KISS und F. SIROKMÁN

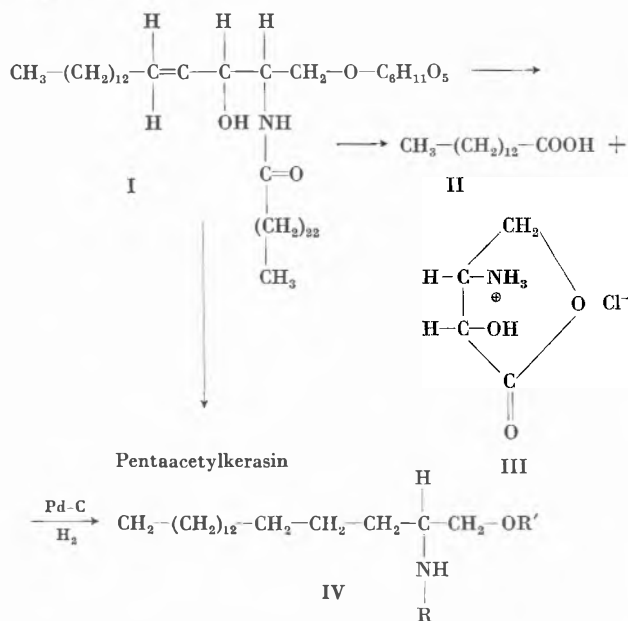
Organisch-Chemisches Institut der Universität Szeged

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

<sup>1</sup> *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1471.

## Beiträge zur Struktur des Kerasins und der Synthese des Dihydrokerasins\*

Es wurde bei dem Ozonabbau des natürlichen Kerasins (I) Myristinsäure (II) und *D-erythro*-3-Amino-2-hydroxy- $\gamma$ -butyrolacton-hydrochlorid (III) Smp. 218°;  $[\alpha]_D^{20} = +47,1^{01}$  isoliert.



Das Galaktosemolekül ist im Kerasin an die primäre alkoholische Hydroxylgruppe des Sphingosingerüstes gebunden. Pentaacetylkerasin wurde nach CARTER<sup>2</sup> mit Pd-Kohle hy-

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

<sup>1</sup> *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1471.

<sup>2</sup> H. E. CARTER und F. L. GREENWOOD, *J. Biol. Chem.* 199 (1952) 283.

driert. Es entstanden bei der Hydrierung neben Dihydrokerasin Essigsäure und Sphingin (3-Desoxy-dihydro-sphingosin)-Derivate. Die letztere Verbindung wurde in Form ihres Diacetylderivates isoliert und identifiziert; Smp. 108°<sup>2</sup> (IV, R, R' = CO-CH<sub>3</sub>).

Kerasin und Nerven geben durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel Dihydrokerasin (Smp. 186°);  $[\alpha]_D^{20} = +5,31^\circ$ . Am C-Atom 3 des Sphingosingerüstes<sup>3</sup> findet keine hydrogenolytische Spaltung der C-O-Bindung statt. Die Schwefelsäurehydrolyse des Dihydrokerasins bzw. Tetrahydro-nervons ergibt Dihydro-sphingosin, Lignocerinsäure und *D*-Galaktose. Der Zuckerrest des Kerasins bzw. Phrenosins ist mit Emulsin nicht abspaltbar<sup>4</sup>; beide Cerebroside geben bei der Hydrolyse nach THUDICHUM<sup>5</sup> oder mit Trifluoressigsäure eine Galaktoselösung, deren Mutarotationsrichtung für die  $\alpha$ -Bindungsart spricht.

Es gelang, die Struktur des Dihydrokerasins durch Synthese zu beweisen. Dihydro-sphingosin und Tetra-cosanoylchlorid gibt in Toluollösung *N*-Tetracosanoyl-dihydro-sphingosin (Smp. 88°), welches mit Acetobrom-galaktose in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Galaktosid über-geführt wird. Dieses Gemisch wird acetyliert und mit Titan-tetrachlorid isomerisiert. Das Produkt gibt nach der Hydrolyse das Dihydrokerasin vom Smp. 186°;  $[\alpha]_D^{20} = +4,63^\circ$ , welches mit dem Hydrierungsprodukt des natürlichen Kerasins identisch ist.

<sup>3</sup> E. KLENK und R. HÄRLE, *Z. physiol. Chem.* 189 (1930) 243.

<sup>4</sup> O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* 10 (1916) 142.

<sup>5</sup> J. L. W. THUDICHUM, *J. prakt. Chem.* 25 (1882) 19.

J. KISS

Organisch-Chemisches Institut der Universität Szeged

Jetzige Adresse:

Forschungslaboratorium der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

## Die Struktur eines pflanzlichen Chinons mit isoprenoider Seitenkette

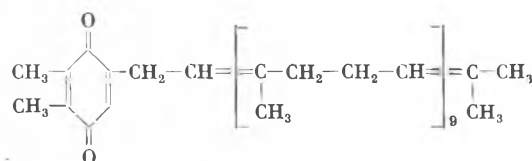
Aus getrockneten Roßkastanienblättern konnte durch geeignete Extraktion und Chromatographie ein neues pflanzliches Chinon isoliert werden. Durchschnittlich erhielt man aus 1 kg Blättern 1 g des Chinons. Die Mikroanalyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu einer Bruttoformel C<sub>53</sub>H<sub>88</sub>O<sub>2</sub>. Im UV-Absorptionsspektrum zeigte sich eine starke Ähnlichkeit mit trialkyl-substituierten Benzochinonen, und das IR-Absorptionsspektrum wies auf eine mehrere Einheiten enthaltende Vitamin-K<sub>2</sub>-ähnliche isoprenoide Seitenkette hin.

Durch reduktive Acetylierung erhielt man eine Di-O-acetyl-dihydro-Verbindung, die bei der katalytischen Hydrierung 10 Mol Wasserstoff aufnahm, was in obigem Zusammenhang auf 10 Isopreneinheiten deutete. Der Ozonabbau ergab Aceton und Lävulinaledehyd, die beide als 2,4-Dinitro-phenylhydrazinderivate gefaßt wurden, sowie 2,5-Diacetoxy-3,4-dimethyl-phenylessigsäure, die mit einem synthetisch dargestellten Produkt identisch war.

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Durch Kondensation von 2,3-Dimethyl-benzohydrochinon mit Isophytol erhielt man nach anschließender Oxydation 2,3-Dimethyl-5-phytyl-benzochinon, das durch reduktive Acetylierung und Ozonabbau zu obiger substituiertes Phenylessigsäure führte. Zum weiteren Vergleich wurde das pflanzliche Chinon katalytisch zum Perhydro-hydrochinon reduziert unter Aufnahme von 10,9 Mol Wasserstoff. Diese Verbindung erwies sich nach Rückoxydation zum entsprechenden Chinon mit dem in ähnlicher Weise aus 2,3-Dimethyl-5-phytyl-benzochinon hergestellten 2,3-Dimethyl-5-(dihydro-phytyl)-benzochinon im UV- und IR-Absorptionsspektrum als sehr ähnlich.

Auf Grund dieser Resultate wurde für das pflanzliche Chinon folgende Struktur vorgeschlagen:



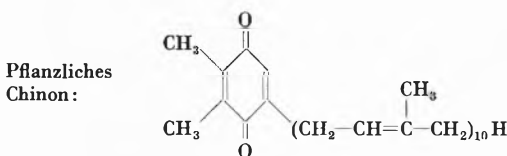
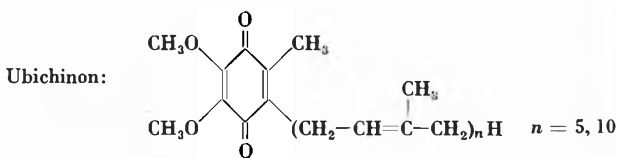
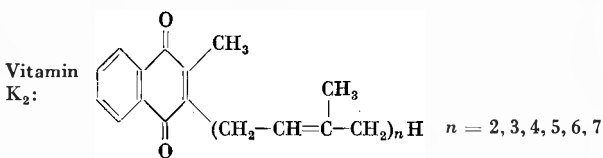
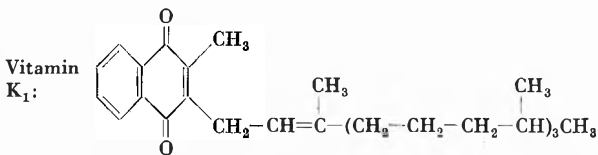
M. KOFLER, A. LANGEMANN und R. RÜEGG  
Chemische Forschungsabteilung der  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel



## Die Bedeutung spektroskopischer Methoden bei der Konstitutionsaufklärung natürlicher Chinone mit isoprenoider Seitenkette\*

Zur Strukturaufklärung der K-Vitamine sowie des Ubichinons und eines pflanzlichen Chinons wurden spektroskopische Methoden herangezogen.

Es handelt sich bei den betreffenden Verbindungen um Benzo- und Naphtochinonsysteme folgender Struktur:

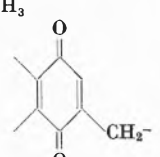


\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Das Protonenresonanzspektrum ermöglicht die Bestimmung der Natur der Substituenten, während die optische Spektroskopie (Ultraviolett und Infrarot) die Anordnung der Substituenten am Chinonkern auf Grund von Referenzspektren synthetischer Verbindungen zu bestimmen gestattet.

Die bei einer Frequenz von 60 MHz aufgenommenen Protonenresonanzspektren erlauben die Abzählung eines einzelnen Protons.

Die folgende Tabelle gibt in absoluten Einheiten, bezogen auf Benzol, die chemische Verschiebung der verschiedenen nicht äquivalenten Protonen wieder.

	K <sub>1</sub>	K <sub>2(n=7)</sub>	K <sub>2(n=4)</sub>	Ubichinon	Pflanzliches Chinon
Aromatische H . . .	-0,048	-0,048	-0,048		0,048
CH <sub>3</sub> an Ring . . .	0,52	0,51	0,52		
=CH in der Isoprenkette . . .	0,22	0,22	0,23	0,19	0,18
=C- in der Isoprenkette . . .   CH <sub>3</sub>	0,55	0,57	0,57	0,52	0,53
	0,40	0,40	0,40	0,38	0,38

Die Vitamin-K<sub>2</sub>-Homologen ( $n = 2, 4, 6, 7$ ) können mit Hilfe der Röntgenbeugung gut identifiziert werden.

M. KOFLER, L. CHOPARD-DIT-JEAN und C. v. PLANTA  
Chemische Forschungsabteilung der  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

## Mikrobiologische Umwandlung von herzaktiven Glykosiden und Aglykonen\*

Das Verhalten von verschiedenen digitaloiden Lactonen (Cardenoliden) und Krötengiften (Bufadienoliden) gegenüber Kulturen von *Fusarium lini* (BOLLEY) unter aeroben Bedingungen wurde untersucht.

*Digitoxigenin* (I) ging durch 12 $\beta$ -Hydroxylierung in *Digoxigenin* (II) über. 3-O-Acetyl-digoxigenin (III) ergab ebenfalls II. 3-Dehydro-digoxigenin (= *Digitoxigenin*) (IV) lieferte 3-Epi-digoxigenin (V) (Reduktion der 3-Ketogruppe zur äquatorialen Hydroxygruppe), 3-Dehydro-digoxigenin (VI) und 3-Epi-digoxigenin (VII). VI und VII sind neue Stoffe. Zum Konstitutions-

beweis wurde 3-Dehydro-digoxigenin (VI) aus *Digoxigenin* (II) durch partielle katalytische Dehydrierung mit O<sub>2</sub> und Pt hergestellt. NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von VI ergab 3-Epi-digoxigenin (VII)<sup>1, 2</sup>.

Bei Dihydro-digoxigenin, *Uzari*genin, 3-Dehydro-uzari-genin (= *Uzari*genon), *Periplogenin* und 3-Dehydro-5-anhydro-periplogenin wurden papierchromatographisch neue Umwandlungsprodukte nachgewiesen, während 3-Epi-digoxigenin (V), 14-Anhydro-digoxigenin und 16-Anhydro-gitoxigenin, *Strophanthidol*, *Coroglucogenin*, *Sarmentogenin*, 3-Dehydro-sarmentogenin (erstmalig hergestellt) und 3-Dehydro-5-anhydro-strophanthidol (erstmalig hergestellt) unverändert blieben<sup>2</sup>.

\* Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

<sup>1</sup> ALICE GUBLER und Ch. TAMM, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 297.

<sup>2</sup> Ch. TAMM und ALICE GUBLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 239.

*Gitoxigenin* ging in *Diginatigenin* (VIII) über, womit für VIII sowohl das 5 $\beta$ -Carden-(20:22)-olid-Gerüst als auch HO-Gruppen in 3 $\beta$ -, 14 $\beta$ - und 16 $\beta$ -Stellung bewiesen sind sowie das Vorliegen einer 12 $\beta$ -ständigen HO-Gruppe weitgehend gesichert wird. Diginatigenin wird deshalb die Konstitution des 3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,16 $\beta$ ,14 $\beta$ -Tetrahydroxy-5 $\beta$ -Carden-(20:22)-olids erteilt<sup>3</sup>.

*Bufalin*, ein Krötengift, wurde in das noch unbekannte 12 $\beta$ -Hydroxybufalin (IX) umgewandelt, dessen Konstitution durch Abbau zum bekannten 3 $\beta$ ,12 $\beta$ -Diacetoxy-14-hydroxy-5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Ätiensäure-methylester bewiesen wurde.

3-Dehydro-bufalin (= Bufalon) ergab 3-Dehydro-12 $\beta$ -hydroxy-bufalin. X wurde durch katalytische Dehydrierung mit O<sub>2</sub> und Pt aus IX erhalten, womit seine Konstitution ebenfalls bewiesen ist. NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von X lieferte das noch unbekannte 3-Epi-bufalin, das mikrobiologisch nicht gebildet wurde.

Bei einer Anzahl von untersuchten *Glykosiden* und deren O-Acetylderivaten wurde durch *Fusarium lini* keine Hydroxylierung beobachtet. Hingegen wurden in

<sup>3</sup> CH. TAMM und ALICE GUBLER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1762.

den letzteren die Acetoxygruppen verseift sowie endständige  $\beta$ -glykosidisch gebundene D-Glucosereste abgespalten<sup>2</sup>.

Zum Vergleich wurden Androsten-(4)-dion-(3,17) (XI), Testosteron (XII), Progesteron (XIII) und Cortexon (XIV) als Vertreter der 14 $\alpha$ -Steroide mit dem gleichen Organismus umgesetzt<sup>4</sup>. Dabei trat im Gegensatz zur 12 $\beta$ -Hydroxylierung bei den obigen 14 $\beta$ -Steroiden 15 $\alpha$ -Hydroxylierung ein. Aus XI wurde 15 $\alpha$ -Hydroxy-androsten-(4)-dion-(3,20) (XV), aus XII XV und das noch unbekannte 15 $\alpha$ -Hydroxy-testosteron, aus XIII 15 $\alpha$ -Hydroxy-progesteron sowie durch Dihydroxylierung das noch unbekannte 6 $\beta$ ,15 $\alpha$ -Dihydroxy-progesteron und aus XIV 15 $\alpha$ -Hydroxy-cortexon gewonnen.

*Fusarium lini* enthält somit mindestens 4 Enzymsysteme, nämlich eine Hydroxylase (Angriff in 12 $\beta$ - oder 15 $\alpha$ -Stellung je nach Verknüpfung der Ringe C und D), eine Esterase, eine Hydrogenase und eine  $\beta$ -Glucosidase.

<sup>4</sup> ALICE GUBLER und CH. TAMM, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 301.

CH. TAMM und ALICE GUBLER  
Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel