

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

Die UV-Bestrahlung von 3,19-Dioxo-17 β -acetoxy- Δ^4 -androstene¹**Summary**

3,19-Dioxo-17 β -acetoxy- Δ^4 -androstene (**3**) exhibits ultraviolet absorption indicative of electronic interaction of the α,β -unsaturated ketone and the γ -aldehyde group. Irradiation of **3** in a 0,058 molar ethanol solution at room temperature with light of wavelength 253,7 nm caused decarbonylation to product **4** and isomerization to products **5** and **6**, exclusively.

¹ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel. – Photochemische Reaktionen, 35. Mitteilung; 34. Mitteilung: J. FREY *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) im Druck.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Photochemie von konjugierten Cyclohexenonen (z. B. Testosteron)^{2,3} und β,γ -ungesättigten, homoallylisch

² B. NANN, D. GRAVEL, R. SCHORTA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2473. Für weitere Ergebnisse vgl. K. SCHAFFNER, *Adv. Photochem.* 4 (1966) im Druck (Ed.: W. A. NOYES jr., C. S. HAMMOND und J. N. PITTS jr.; Interscience Publishers, New York).

³ Vgl. auch H. E. ZIMMERMAN, R. G. LEWIS, J. J. McCULLOUGH, A. PADWA, S. STALEY und M. SEMMELHACK, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 159; O. L. CHAPMAN, J. B. SIEJA und W. J. WELSTEAD jr., *ibid.* 161.

konjugierten Aldehyden^{4,5} wurde auch 3,19-Dioxo-17 β -acetoxy- Δ^4 -androgen (3) in die Untersuchungen einbezogen⁶. Das UV-Spektrum von 3 zeigt bei etwa 315 nm eine $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption, deren Extinktion ($\epsilon = 320$) jene des O-Acetyl-testosterons (siehe Abb. 1) um etwa das Fünffache übertrifft. Zudem besitzt die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von 3 eine etwas asymmetrische Form mit höherer Intensität der kurzwelligen Seite (< 240 nm). Die erwähnten spektralen Charakteristika weisen auf eine homoallylische Konjugation des Aldehydcarbonyls mit dem π -System des α, β -ungesättigten Ketons hin⁶.

Die Bestrahlung einer 0,058-molaren Lösung von 3 in Äthanol bei Zimmertemperatur mit Licht der Wellenlänge 253,7 nm⁹ lieferte ein Gemisch, aus dem nebst 20% Ausgangsmaterial (3) die bekannte Verbindung 4 (15%)¹⁰ sowie die neuen Produkte 5 (30%) und 6 (25%) isoliert werden konnten (Schema 1). Die Bildung weiterer Produkte ließ sich dünnschichtanalytisch nicht nachweisen.

Die Anwesenheit des Dreirings im Photoprodukt 5 sowie dessen vicinale Stellung zu einer Fünfring-Keto-Gruppe und einer tertiär gebundenen Aldehydgruppe [UV: $\lambda_{max} = 283$ nm ($\epsilon = 122$), Endabsorption bei 215 nm ($\epsilon \sim 6000$); IR: u. a. $\nu_{max} = 1715-1735$ (breit), 2720 cm^{-1} ; NMR: u. a. $\delta = 9,62/s$ CH-5'] wurde wie folgt bewiesen: Hydrierung von 5 mit Palladiumkohle in Äthanol lieferte ein Dihydroderivat, dessen Spektraldaten [UV: keine Absorption unterhalb 230 nm; IR: u. a. $\nu_{max} = 1725$ (breit), $1740, 2720$ cm^{-1} ; NMR: u. a. $\delta = 9,74/d/J_{5,5'} = 3$ Hz CH-5'] die Konstitutionsvarianten 10a und 10b offenlassen (Schema 2). Oxydation von 5 mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung und Aufarbeitung des Alkalisaugzugs des Rohgemisches ergab die Hydroxyketo-säure 7, die in der Schmelze bei etwa 200° zu 19-Nortestosteron (11)¹¹ decarboxylierte. Veresterung von 7

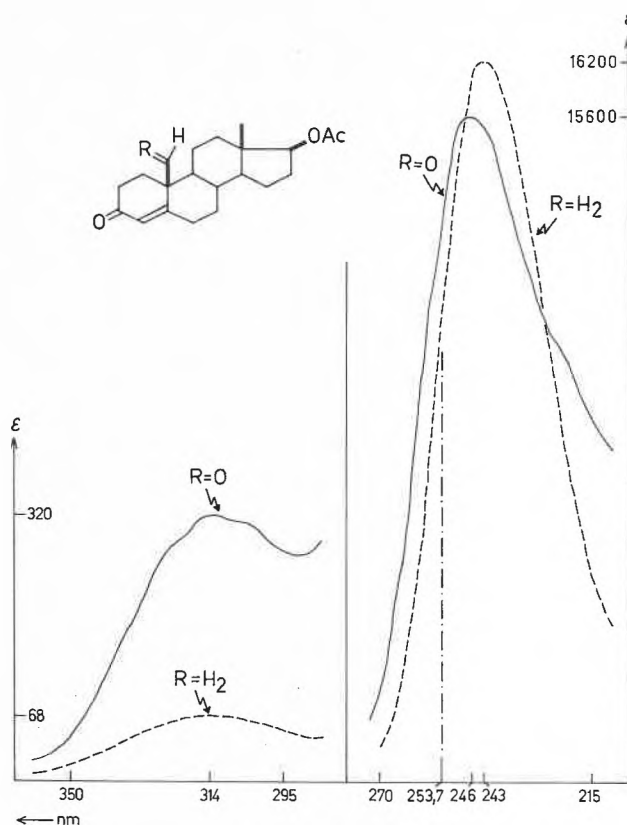
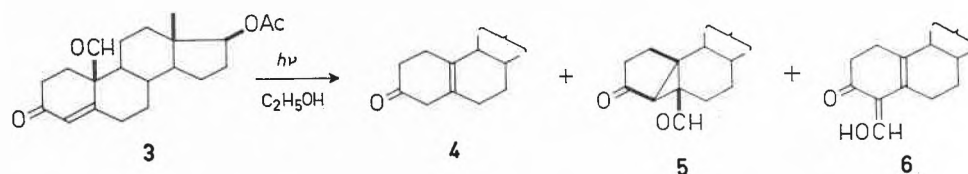


Abb. 1. UV-Spektren von O-Acetyl-testosteron und 3,19-Dioxo-17 β -acetoxy- Δ^4 -androgen (3)

Lösungsmittel: C_2H_5OH

mit Diazomethan und Acetylierung des entstandenen Methylesters 8 führte zur Verbindung 9 [UV: Endabsorption bei 215 nm ($\epsilon \sim 3700$)], deren Dreiring bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Eisessig hydrolytisch geöffnet wurde. Die Spektren des resultie-



Schema 1

⁴ J. IRIARTE, J. HILL, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 114; J. HILL, J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 292; K. SCHAFFNER, *Chimia* 19 (1965) 575.

⁵ Vgl. auch M. AKTHAR, *Tetrahedron Letters* 1965, 4727.

⁶ Die Herstellung von 3 erfolgte durch partielle Reduktion von 3,17-Dioxo-19-hydroxy- Δ^4 -androgen⁷ mittels Lithiumaluminium-tert.-butoxyhydrid zum entsprechenden 17 β -Hydroxyprodukt, Veresterung zum 17 β ,19-Di-O-acetyl-derivat (1), selektive Hydrolyse (\rightarrow 2) und Oxydation der 19-Oxyfunktion (\rightarrow 3).

⁷ A. S. MEYER, *Experientia* 11 (1955) 99.

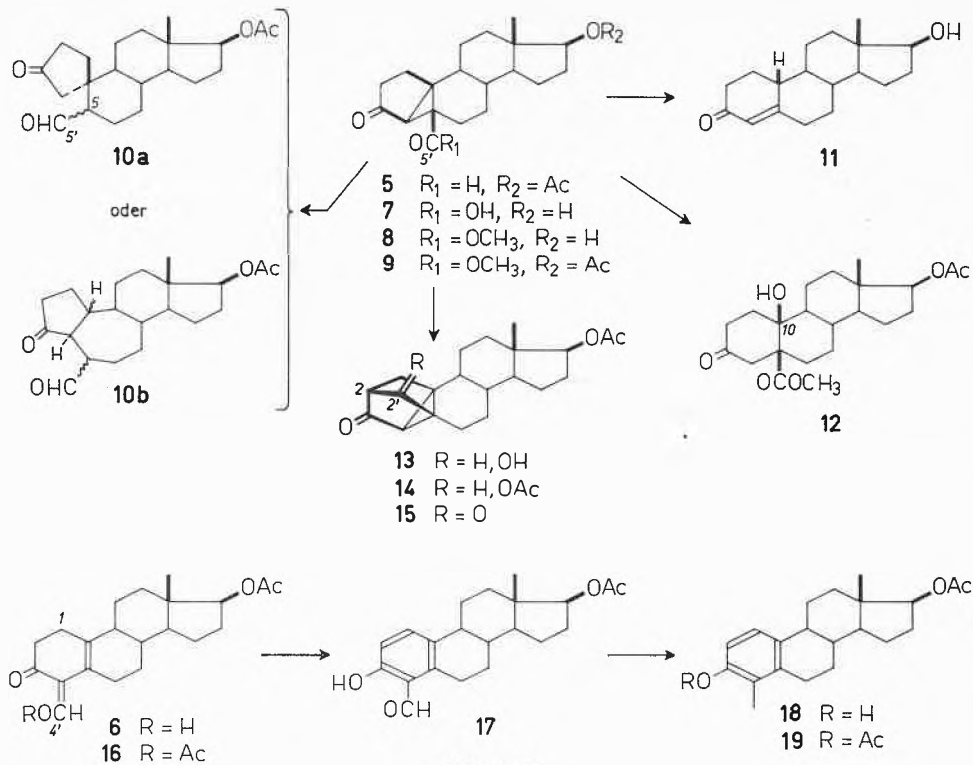
⁸ Eine optimale Überlappung der Aldehyd- n - und Enon- π -Orbitale ist dann gewährleistet, wenn sich der Aldehydsauerstoff nach C-5 ausrichtet und Ring A Halbwanneform einnimmt. Damit im Einklang stehen die Cotton-Effekt-Vorzeichen von 3 [$\Delta\epsilon_{310}^{+20^\circ} + 2,63$, $\Delta\epsilon_{359}^{+20^\circ} - 0,61$; $\Delta\epsilon_{310}^{-178^\circ} + 0,53$, $\Delta\epsilon_{352}^{-178^\circ} - 0,39$], deren drastische Temperaturabhängigkeit zudem auf die Destabilisierung dieser sterisch relativ ungünstigen Konformation mit sinkender Temperatur hinweist¹⁸.

renden Produktes stehen im Einklang mit der Struktur 12 [UV: keine Absorption unterhalb 230 nm; IR: u. a. $\nu_{max} = 1700-1730$ (breit), 3450 cm^{-1} ; NMR: kein $>CH-OH$ -Signal]. Die *cis*-Anordnung von Hydroxy- und Carbo-methoxygruppe geht aus der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbildung des Hydroxyls hervor. Das Photoprodukt 5 bildet sowohl thermisch (Sublimation bei

⁹ Lichtquelle: Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20, Quarzlampen GmbH, Hanau.

¹⁰ J. A. CAMPBELL und J. C. BABCOCK, U.S. Pat. 2846452 (1958) [*Chem. Abstr.* 53 (1959) 4352 gl].

¹¹ A. J. BIRCH und S. M. MUKHERJI, *J. Chem. Soc.* 1949, 2531; A. J. BIRCH, *ibid.* 1950, 367; A. L. WILDS und N. A. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5366.



Schema 2

130° im Vakuum) als auch unter milder Basen-(Aluminiumoxid, Pyridin) oder Säureeinwirkung (Essigsäure, Kieselgel) unter Aldolzyklisation ein Hydroxyketon (13), das sich acetylieren (\rightarrow 14) bzw. zu einem Diketon (15) oxydieren ließ. Die Reduktion der Verbindungen 13 und 15 mit Natriumborhydrid führte zu demselben Dihydroxyprodukt [IR: $\nu_{max} = 1255, 1725, 3650 \text{ cm}^{-1}$], das nicht weiter untersucht wurde. Der Trizyken-artige Gerüstaufbau in 13–15 wurde aus der Bildungsweise dieser Produkte¹², deren UV- und IR-Daten [z. B. 13: Endabsorp-

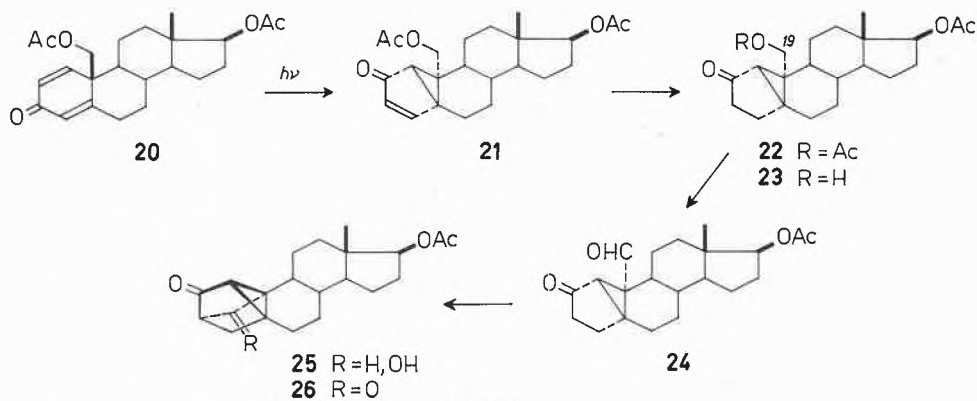
tion bei 215 nm ($\epsilon \sim 5000$); $\nu_{max} = 1250, 1700\text{--}1750$ (breit), 3600 cm^{-1} ; 15: Endabsorption bei 215 nm ($\epsilon \sim 3500$); $\nu_{max} = 1250, 1725, 1735$ (Schulter), 1780 cm^{-1}] sowie der Dublettstruktur des CH(-2')-Signals im NMR-Spektrum von 14 [$\delta = 5,07, J_{2,2'} = 2 \text{ Hz}$] abgeleitet. Die besprochenen Umsetzungen belegen hinlänglich die Konstitution des Photoproduktes 5. Auf den in der Formel 5 wiedergegebenen sterischen Aufbau wurde aus dem Zirkulardichrographen der Verbindung 8 geschlossen, das einen positiven Cotton-Effekt

¹² Die große Zyklisationstendenz der Verbindung 5 ist in Anbetracht der starren *cis*-Anordnung der beiden Reaktionspartner am Dreiring plausibel. Der konstitutionell ähnliche Ketoaldehyd 24 neigt zu einer analogen Aldolzyklisation (Schema 3). Die Spektraldaten des resultierenden Hydroxyketons (25) und dessen Oxydationsproduktes (26) sind mit denjenigen von 13 und 15 kongruent. Die Herstellung der Verbindung 24 erfolgte aus 3-Oxo-17 β ,19-diacetoxy- Δ^4 -androst-1-en (1), das mittels Dichlor-dicyan-*p*-benzoquinon zum Dienon 20 dehydriert und dieses photochemisch zum Bicyclo-

hexanon 21 isomerisiert wurde (vgl. dazu¹³). Hydrierung von 21 mit Palladiumkohle lieferte das Dihydroderivat 22¹⁴, dessen primäre 19-Oxyfunktion selektiv hydrolysiert (\rightarrow 23) und oxydiert wurde (\rightarrow 24).

¹³ J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIĆ, A. STEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER und O. JECER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) im Druck.

¹⁴ Die Struktur der Verbindung 22 wurde von C. BERSE bewiesen (unveröffentlichte Resultate).



Schema 3

($\Delta\epsilon_{max}^{287,5\text{ nm}} = +5,48$, $\Delta\epsilon_{max}^{295\text{ nm}} = +5,48$; $c = 1,12$ in Dioxan) zeigt^{15, 16}.

Das Photoprodukt **6** [IR: $\nu_{max} = 1255, 1585, 1625, 1645, 1720\text{ cm}^{-1}$] lag als Gemisch der β -Aldehydoketon- und der enolisierten Hydroxymethylen-Form (vgl. **6**) im ungefähren Mengenverhältnis 1:3 vor, wie dies speziell aus dem NMR-Spektrum dieses Präparates hervorgeht. Die Dicarboxylform ist durch ein undeutlich strukturiertes CH(-4')-Signal bei $\delta = 9,20$ (Halbwertsbreite etwa 4 Hz) und die Enolform durch ein AX-Doppeldublett bei $\delta = 7,38$ (CH-4') und $14,20$ (4'-OH, $J_{4',0} = 10\text{ Hz}$) charakterisiert. Mit dem Austausch des Hydroxylprotons durch Schütteln mit Deuteriumoxid vereinfachte sich das Signal bei kleinerer Feldstärke zu einem Singlett. Das UV-Spektrum des alkalilöslichen Präparates zeigte in neutraler Äthanollösung Absorptionsmaxima bei 236 ($\epsilon = 12600$) und 333 nm ($\epsilon = 2880$), und in 0,01 N äthanolischer Kaliumhydroxidlösung solche bei 235 ($\epsilon = 8200$), 265 ($\epsilon = 9850$) und 345 nm ($\epsilon = 7800$). Veresterung von **6** in Acetanhydrid-Pyridin-Gemisch führte zu einem einheitlichen O-Acetylderivat [**16**; UV: $\lambda_{max} = 230$ ($\epsilon = 11250$), 297 nm ($\epsilon = 5870$); IR: $\nu_{max} = 1175, 1250, 1590, 1620, 1695, 1725, 1765\text{ cm}^{-1}$; NMR: u. a. $\delta = 2,22/s\ 4'-\text{OCOCH}_3$, $8,11/s\ \text{CH-4}'$], das bei der Hydrierung mit Palladiumkohle (unter Absättigung der beiden Doppelbindungen und hydrogenolytischer Abspaltung der Enolestergruppierung) sowie nachfolgender alkalischer Hydrolyse der 17β -Acetoxygruppe ein amorphes Hydroxycyclohexanonderivat lieferte [IR: $\nu_{max} = 1700, 3600\text{ cm}^{-1}$]. In Gegenwart von molekularem Sauerstoff und unter milder Säureeinwirkung (Kieselgel in Benzollösung, Essigsäure) entstand schon bei Zimmertemperatur das Salicylaldehydderivat **17** [UV: $\lambda_{max} = 223$ ($\epsilon = 10560$), 272 nm ($\epsilon = 9550$), 355 nm ($\epsilon = 2640$); NMR: u. a. $\delta = 6,78 + 7,48/2d/J_{1,2} = 9\text{ Hz}\ \text{CH-1}$ und $-2, 10,39/s\ \text{CH-4}'$, $11,93/s\ 3\text{-OH}$]. Die für die Umwandlung **16** \rightarrow **17** erforderlichen Reaktionsbedingungen weisen darauf hin, daß die Verbindung **16** vermutlich in der Enolform unter oxydativer Abspaltung eines (diallylischen) Wasserstoffs von C-1 und des 4'-O-Acetylrests aromatisiert wird. Die Reduktion der Formylgruppe von **17** mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in Perchlorsäure-haltiger Essigsäure lieferte das bereits beschriebene 17-O-Acetyl-4-methyl-östradiol (**18**).¹³ Acetylierung desselben ergab das Diacetat **19**, welches zu Vergleichszwecken auch aus 3-Oxo-4-methyl- 17β -acetoxy- Δ^4 -östren¹⁷ durch Dehydrierung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon (\rightarrow **18**) und anschließende Acetylierung (\rightarrow **19**) hergestellt wurde.

Die ausschließlichen Umwandlungen des photolytisch angeregten α,β -ungesättigten γ -Formylketons **3** in die Produkte **4–6** nehmen eine interessante Stellung in der

Skala der photochemischen Umsetzungen ein, die für konjugierte Cyclohexenone und β,γ -ungesättigte Aldehyd^{2–5} bekannt sind. Es ist u. a. besonders zu vermerken, daß einerseits trotz der Verwendung von Äthanol – einem leistungsfähigen Wasserstoffdonator – als Lösungsmittel keine Photoreduktionen, die bei Cyclohexenonen (wie z. B. Testosteron) unter diesen Reaktionsbedingungen überwiegen², eintreten. Andererseits führt die Spaltung der 10,19-Bindung mehrheitlich zu einer Rekombination der intermediären Radikalfragmente (\rightarrow **3** [?], **5**, **6**), während der formal analoge Vorgang⁴ bei β,γ -ungesättigten Aldehyden ohne zusätzliche Ketogruppe ausschließlich die Decarbonylierung auslöst. Wir werden in einer folgenden Abhandlung an anderer Stelle über die Resultate von Untersuchungen der reaktionsmechanistischen Aspekte der photochemischen Umsetzungen von **3** und weiteren monozyklischen Verbindungen (z. B. [1,2-Dimethyl-4-oxo-cyclohexen-(2-yl)-(1)]-formaldehyd) dieser Chromophorklasse berichten.

Die neuen Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Smp.	$[\alpha]_D(c)$
1	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$	97–100°	+ 133° (0,51) ^{a, b}
2	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$	162–163°	+ 76° (0,90) ^{a, c}
3	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$	131–132°	+ 143° (0,68) ^a
5	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$	139–140°	+ 60° (0,32) ^d
8	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$	134–136°	+ 14° (0,12) ^e
9	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$	129–131°	+ 15° (0,50) ^e
10	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$	138°	^e
12	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$	148–149°	+ 2° (0,20) ^e
13	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$	210°	+ 84° (0,34) ^a
14	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$	149–152°	+ 82° (0,62) ^a
15	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$	238°	+ 54° (0,27) ^{a, e}
16	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$	152–153°	+ 228° (0,56) ^a
17	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$	196–198°	+ 60° (0,46) ^a
19	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4$	152–154°	+ 38° (0,47) ^a
20	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$	161–162°	+ 20° (0,34) ^a
21	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$	159–160°	– 99° (0,51) ^a
22	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$	142°	+ 36° (0,39) ^a
23	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$	235°	+ 36° (0,83) ^a
24	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$	170° (Zers.)	+ 101° (0,09) ^a
25	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$	204–206°	+ 86° (0,47) ^a
26	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$	166–168°	+ 115° (0,66) ^a

Die Smp. sind nicht korrigiert. Die $[\alpha]_D$ -Werte wurden in CHCl_3 -Lösung bestimmt.

^a Bruttoformel mittels [C,H]-Elementaranalyse durch das mikroanalytische Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) überprüft.

^b 3-Oxo- 17β ,19-diacetoxy- Δ^4 -androstren.

^c 3-Oxo- 17β -acetoxy-19-hydroxy- Δ^4 -androstren.

^d Präparat mit einer geringen Beimengung von **13**.

^e Massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung durch Dr. J. SEIBL.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2839 und 3816) zur Verfügung. Der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, danken wir zudem für die zusätzliche Unterstützung der Untersuchungen.

D. E. POEL, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

¹⁵ Für die Auswertung der Zirkulardichrographen ähnlicher Bicyclo-[3,1,0]hexanon-(2)-Systeme vgl. K. SCHAFFNER und G. SNATZKE, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 347.

¹⁶ Herrn PD Dr. G. SNATZKE, Universität Bonn, danken wir bestens für die Messung dieses Zirkulardichrographen.

¹⁷ D. N. KIRK und V. PETROV, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1091.

Neuere Ergebnisse des photolytischen Abbaus von O-Acetyl-jervin: Struktur und Photoreaktionen der stickstofffreien Hauptprodukte¹

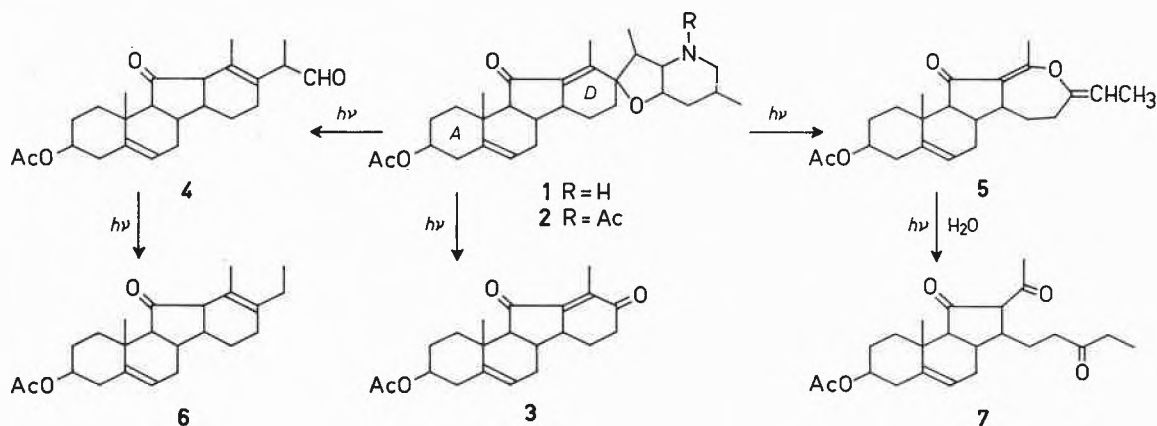
Summary

On irradiation in dioxane with light of wavelength 253,7 nm O-acetyl-jervine (1) is subjected to several parallel fragmentation reactions whereas its N-acetyl derivative (2) remains photostable under the same conditions. From the mixture of

basic and neutral products resulting from 1 the three major components 3, 4, and 5 have been isolated. 4 and 5 undergo further photolytically induced changes, i. e. decarbonylation to 6, and—in moist dioxane—hydrolytic cleavage to 7, respectively.

O-Acetyl-jervin (1)² wird bei der Bestrahlung in Dioxanlösung mit Licht von 253,7 nm mehreren parallel ablaufenden Reaktionen unterworfen, die u. a. zu stickstofffreien, den Ringen A–D von 1 entsprechenden Spaltprodukten sowie relativ leichtflüchtigen Aminen führen. Von den ersteren konnten bisher die Produkte 3⁴, 4 und 5 gefaßt werden. Die hier neu beschriebenen Verbindungen 4 und 5 sind selbst photolabil und werden mit Licht derselben Wellenlänge zu 6 decarbonyliert bzw. in Gegenwart von Wasser zu 7 hydrolysiert⁵. In separaten, präparativen Versuchen konnten die folgenden ungefähren Ausbeuten an Photoprodukten erzielt werden (berechnet auf umgesetztes Ausgangsmaterial): aus 1 16% 3, 22% 4 und 11% 5, aus 4 36% 6 und aus 5 63% 7. Im Gegensatz zu 1 erwies sich N,O-Diacetyl-jervin (2)⁶ unter denselben Bestrahlungsbedingungen als stabil.

Die nachfolgenden Befunde führten zur Konstitutionsermittlung der vier neuen Photoprodukte 4–7. Der Aldehyd 4 ist im IR-Spektrum durch Banden bei 1245, 1648, 1720 und 2700 cm⁻¹ und im NMR-Spektrum durch Signale bei $\delta=0,98$ (CH₃-19), 1,15 (CH₃-21), 1,86 (CH₃-19), 2,03 (3-OCOCH₃), 3,54 (CH-20), 4,6 (CH-3), 5,40 (CH-6) und 9,45 (20-CHO) charakterisiert. Er lieferte ein Aldoximderivat (8), das mittels Methansulfonsäurechlorid in Pyridin zum entsprechenden Nitril 9 (UV: Endabsorption bei 215 nm ($\epsilon \sim 4600$); IR: $\nu_{max}=1245, 1645, 1725, 2225$ cm⁻¹) umgewandelt wurde. Die photolytische Decarbonylierung von 4 ist speziell im NMR-Spektrum des Produktes 6 (IR: $\nu_{max}=1250, 1650, 1723$ cm⁻¹) dadurch gekennzeichnet, daß das Protonensignal der Methylgruppe 21 anstelle der einfachen Aufspaltung in ein Dublett bei 4 jetzt Tripletstruktur



¹ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel. – Photochemische Reaktionen, 36. Mitteilung. 35. Mitteilung: *Chimia* 20 (1966) 110.

² B. M. ISELIN, M. MOORE und O. WINTERSTEINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 403.

³ Lichtquelle: Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20, 20 Watt, Quarzlampe GmbH, Hanau.

⁴ J. FRIED und A. KLINGSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4929.

⁵ Ein Teil dieser Resultate wurde bereits früher kurz mitgeteilt: (a) O. JEGER, K. SCHAFFNER und H. WEHRLI, *Pure Appl. Chem.* 9 (1964) 555; (b) G. BOZZATO, E. CAVALIERI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Chimia* 18 (1964) 405.

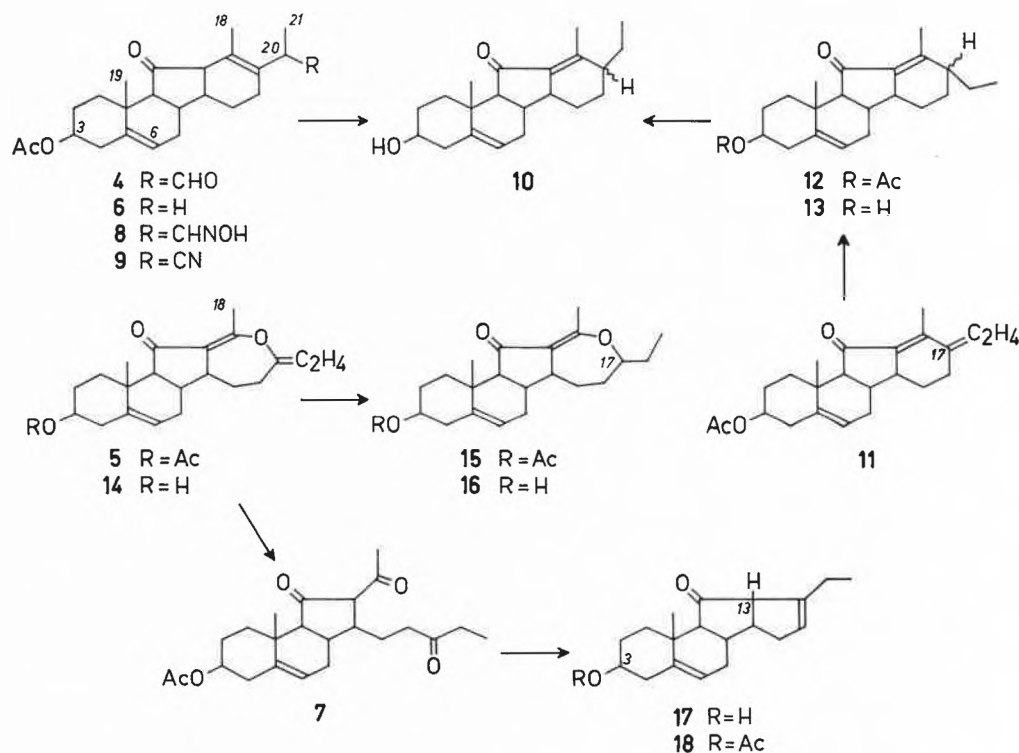
⁶ W. A. JACOBS und L. C. CRAIG, *J. Biol. Chem.* 148 (1943) 51.

($\delta=0,92$, $J=7$ Hz) aufweist, und daß das CH(-20)-Signal von 4, dessen chemische Verschiebung mit der Nachbarstellung zu Doppelbindung und Aldehydcarbonyl vereinbar ist, hier fehlt. Damit ist die Ausbildung einer olefinisch gebundenen Äthylgruppe bei der Photolyse 4 → 6 und *implicite* auch die Haftstelle der Formylgruppe in 4 erwiesen. Der Übergang ist zudem auch von einer signifikanten Änderung der UV-Absorptionen begleitet. So sinkt die Extinktion der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 311 nm von 405 (4) auf 335 (6) ab, und das breite Maximum bei 231 nm ($\epsilon=3000$; 4) verflacht sich zu einer

Endabsorption bei 215 nm ($\epsilon \sim 2700$; **6**). Die spektralen Daten von **4** und **6** und im besonderen die auf die Anwesenheit des Aldehydcarbonyls zurückzuführende Absorptionsintensivierung weisen somit auf eine 1,6-Stellung der Keto- und Aldehydgruppen hin, die beide eine gewisse elektronische Interaktion mit der 3,4-ständigen Doppelbindung eingehen. Die laut dünn-schichtchromatographischem Befund sehr einheitlich ablaufende Photolyse von **4** dürfte demnach ein weiteres Beispiel der lichtinduzierten Decarbonylierung β,γ -ungesättigter, homöallylisch konjugierter Aldehyde darstellen⁷.

gewünschte Epimerisierung von **13** zum thermodynamisch stabileren Isomeren **10** zu erzielen.

Das Photoprodukt **5** weist ein UV-Absorptionsmaximum bei 276 nm ($\epsilon = 13500$) und IR-Banden bei 1255, 1596, 1650, 1693 und 1725 cm^{-1} auf. Im NMR-Spektrum können u. a. die olefinisch gebundene Methylgruppe **18** als Singlett bei $\delta = 2,29$ und die Vinyliden-gruppierung als AX_3 -Signalgruppe bei $\delta = 5,23/q$ ($=\text{CH}-$) und $1,62/d$ ($=\text{CH}_3$, $J = 7 \text{ Hz}$) erkannt werden. Die Vinylidenäther-Teilstruktur wurde zusätzlich einerseits durch Ozonolyse von **5** und Identifizierung des bei der hydrolytischen Zer-



Die Behandlung von **6** mit 0,01 N äthanolischer Kaliumhydroxidlösung bei Zimmertemperatur hydrolysierte die Estergruppierung und verschob die zur Ketogruppe β,γ -ständige Doppelbindung in die α,β -Stellung [\rightarrow **10**; UV: $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10200$); IR: $\nu_{\text{max}} = 1628, 1700, 3600 \text{ cm}^{-1}$]. Dasselbe Produkt **10** konnte auch aus der bekannten Verbindung **11**⁴ hergestellt werden. Die selektive Hydrierung der $\Delta^{17,20}$ -Bindung von **11** mit Palladiumkohle in Äthanol (\rightarrow **12**) und anschließende Hydrolyse mit methanolischer Kaliumcarbonatlösung ergab die Verbindung **13**, das 17-Epimere von **10** [UV: $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10600$); IR: $\nu_{\text{max}} = 1628, 1703, 3600 \text{ cm}^{-1}$]. Erst drastische Reaktionsbedingungen (Dimethylsulfoxid in Kalium-*tert.*-butylat) vermochten die

setzung des Ozonids entstandenen Acetaldehyds in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivates (Ausbeute 30%), andererseits durch die selektive Hydrierung der Vinyliden-Doppelbindung mit Palladiumkohle in Äthanol [\rightarrow **15**; UV: $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14000$); IR: $\nu_{\text{max}} = 1245, 1593, 1645, 1695, 1720 \text{ cm}^{-1}$] nachgewiesen. Die Methylgruppe der vormals ungesättigten Teilstruktur erscheint im NMR-Spektrum des Dihydroderivates **15** als Triplet bei $\delta = 1,00$ ($J = 7 \text{ Hz}$), und bei $\delta = 3,3$ erscheint neu ein undeutlich strukturiertes Signal des Ätherprotons an C-17. Beide Verbindungen, **5** und **15**, konnten in siedender methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung zu den entsprechenden 3-Hydroxyprodukten **14** [IR: $\nu_{\text{max}} = 1597, 1650, 1693, 3620 \text{ cm}^{-1}$] und **16** [IR: $\nu_{\text{max}} = 1590, 1647, 1690, 3600 \text{ cm}^{-1}$] hydrolysiert werden. Zur Kontrolle wurde **14** zum Ausgangsmaterial (**5**) reacctyliert. Die auf

⁷ J. HILL, J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 292; K. SCHAFFNER, *Chimia* 19 (1965) 575.

photochemischem Weg durchführbare hydrolytische Spaltung des Dienyläthers von **5** ließ sich auch mittels Säurekatalyse (konz. Schwefelsäure in Eisessig) erzielen, wobei wieder in hoher Ausbeute das Triketon **7** [IR: ν_{max} = 1250, 1650, 1708, 1720, 1730 cm^{-1}] anfiel. Die mit der Umwandlung **5** → **7** verbundene Ausbildung einer Äthylketongruppierung ist im NMR-Spektrum von **7** durch ein Triplett der Methylprotonen bei δ = 1,01 (J = 7 Hz) belegt. Ferner zeigen ein Singlett bei δ = 2,33 (CH_3 -18) sowie das Fehlen einer intensiven UV-Absorption in äthanolischer Lösung, daß das Produkt in neutralem Medium in der nicht-enolisierten Triketon-Form **7** vorliegt. Seine β -Dicarbonylstruktur ergibt sich aus der positiven Ferrichlorid-Probe sowie einem UV-Absorptionsmaximum bei 309 nm (ϵ = 18800) in 0,01 N äthanolischer Kaliumhydroxidlösung. In siedender wässrig-methanolischer Kaliumhydroxidlösung wurde das Triketon **7** ($C_{23}H_{32}O_5$) zu einem Produkt umgesetzt, dem aufgrund seiner Zusammensetzung ($C_{19}H_{26}O_2$) und Entstehungsweise die Konstitution **17** zugeschrieben wird. Die Umwandlung **7** → **17** würde demnach eine Reihe von Reaktionsschritten umfassen: die Hydrolyse der Estergruppierung, Aufspaltung des β -Diketonsystems unter Elimination der Methylketon-Seitenkette, und schließlich einen Ringschluß durch Aldolkondensation des Äthylketons am Cyclopentanon-Teil mit nachfolgender Verschiebung der neu entstandenen Doppelbindung von der zur Ketogruppe α,β -ständigen Lage in die β,γ -Stellung. Die UV- und IR-Daten sind mit dem Vorliegen eines β,γ -ungesättigten Hydroxy-Fünfringketons im Einklang [Endabsorption bei 215 nm ($\epsilon \sim 3900$); ν_{max} = 1645, 1730, 3625 cm^{-1}]. Aus dem NMR-Spektrum von **17** kann ferner auf die Anwesenheit von insgesamt zwei dreifach substituierten Doppelbindungen (δ = 5,30/b 2H) sowie einer tertiär und einer primär gebundenen Methylgruppe (δ = 0,96/s, 1,02/t/ J = 7 Hz) geschlossen werden. Ein undeutlich strukturiertes Signal im Bereich δ = 3,0 bis 3,6 wird den Protonen an C-3 und C-13 zugeschrieben. Bei der Acetylierung von **17** zum Acetoxyketon **18** verschiebt sich dementsprechend das CH(-3)-Signal nach δ = 4,6, während das CH(-13)-Signal bei δ = 3,3 verbleibt. Die beobachtete basenkatalysierte Zyklisation der Äthylketon-Seitenkette von **7** weist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß dabei ein mindestens fünfgliedriger Kohlenstoffring gebildet wird und daß daher der Äthering von **5** mindestens siebengliedrig sein muß.

Den Anlaß zur photochemischen Untersuchung von **1**, deren erste Resultate hier beschrieben sind, gaben Arbeiten über die Photoisomerisierung von α,β -Epoxyketonen⁸, bei welcher im Primärschritt die C_α -O-Bindung gespalten wird⁹. α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxyketone zeigen ein analoges Verhalten^{6a, 8d}. Die Teilstruktur $O=C-C_\alpha=C_\beta-C_\gamma-C_\delta$ des O-Acetyljervins (**1**) ließ *a priori* einen ähnlichen Prozeß erwarten. Es erscheint denn auch

möglich, daß eine solche C_α -O-Spaltung die Entstehung des Photoproduktes **4** auslöst. Die Strukturen der Verbindungen **3** und **5** deuten aber darauf hin, daß hier auch noch andere Spaltvorgänge (z. B. der γ,δ - bzw. β,γ -Bindungen¹⁰) auftreten. Ferner kann aus der Photostabilität des N,O-Diacetyljervins (**2**) gefolgert werden, daß die beobachteten Fragmentierungen **1** → **3**, **4**, **5** möglicherweise auf reversible Photo-Primärsplaltungen und anschließende Intervention der NH-Gruppe zurückzuführen ist. In einer späteren Arbeit werden wir auf die eingehende Untersuchung sowohl dieser Verhältnisse als auch der photolytischen Hydrolyse des $O=C-C=C-O-C=C$ -Systems von **5** zurückkommen.

Die neuen Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Smp.	$[\alpha]_D(c)$
4	$C_{24}H_{32}O_4$	135–136°	+ 141° (0,48) ^{a, b}
5	$C_{23}H_{30}O_4$	128,5°	– 175° (0,49) ^{a, b}
6	$C_{23}H_{32}O_3$	108°	^{a, b}
7	$C_{23}H_{32}O_5$	111°	– 208° (0,50) ^{a, b}
8	$C_{24}H_{33}NO_4$	141–142°	+ 29° (0,64) ^{a, b}
9	$C_{24}H_{31}NO_3$	152°	+ 22° (0,49) ^{a, b}
10	$C_{21}H_{30}O_2$	158–166°	– 152° (0,50) ^{a, b}
12	$C_{23}H_{32}O_2$	139°	
13	$C_{21}H_{30}O_2$	100°	– 160° (0,40) ^{a, b}
14	$C_{21}H_{28}O_3$	127,5°	– 178° (0,45) ^b
15	$C_{23}H_{32}O_4$	143,5°	– 11° (0,51) ^{a, b}
16	$C_{21}H_{30}O_3$	189–190°	^a
17	$C_{15}H_{26}O_2$	108°	
18	$C_{21}H_{28}O_3$	92°	^b

Die Smp. sind nicht korrigiert. Die $[\alpha]_D$ -Werte wurden in $CHCl_3$ gemessen.

^a Bruttoformel mittels [C,H]-Elementaranalyse durch das mikroanalytische Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) überprüft.

^b Massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung durch Dr. J. SEIBL.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2839) zur Verfügung.

G. BOZZATO, K. SCHAFFNER und O. JEGER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

⁸ (a) C. LEHMANN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1031; (b) H. WEHRLI, C. LEHMANN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 47 (1964) 1336; (c) K. SCHAFFNER, C. LEHMANN, H. WEHRLI und O. JEGER, *Chimia* 17 (1963) 22; (d) H. WEHRLI, J. J. BONET, G. HÜPPI, P. KELLER, C. LEHMANN, J. A. SABOZ, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 18 (1964) 404.

⁹ Vgl. auch S. BODFOBSS, *Chem. Ber.* 51 (1918) 214; C. K. JOHNSON, B. DOMINY und W. REUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3894; H. E. ZIMMERMAN, B. R. CROWLEY, C.-Y. TSENG und J. W. WILSON, *ibid.* 86 (1964) 947.

¹⁰ Vgl. dazu E. F. ULLMAN und W. M. A. HENDERSON jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 5050, sowie frühere Arbeiten; J. M. DUNSTON und P. YATES, *Tetrahedron Letters* 1964, 505; A. PADWA, *ibid.* 813; H. E. ZIMMERMAN und R. D. SIMKIN, *ibid.* 1847.

Couplages intercycles entre protons aromatiques dans certains dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés*

Suite à la découverte de couplages intercycles entre protons aromatiques situés dans des noyaux non adjacents en série benzo [c] phénanthrénique (I)¹, nous avons synthétisé et étudié récemment les spectres RMN de nombreux dérivés mono-aza-aromatiques polycondensés. Parmi ceux-ci, trois présentent un intérêt particulier au point de vue des couplages intercycles : naphtho [1,2-f] quinoléine (II), dibenzo [f,h] quinoléine (III) et benzo [h] naphtho [1,2-f] quinoléine (IV).

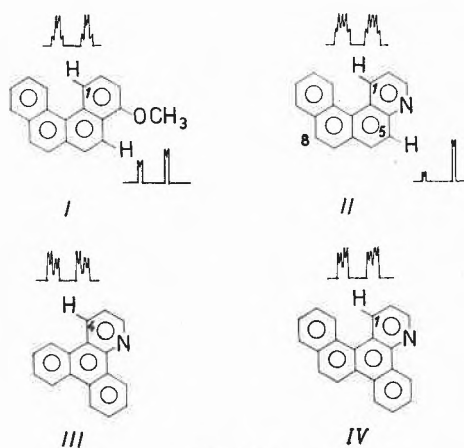


Figure 1

Dans le dérivé tétracyclique II, le proton angulaire H₁ apparaît sous forme d'un double quintuplet (J_{1,2}, J_{1,3}, J_{1,5} et J_{1,8}).

Le couplage J_{1,5} est confirmé par le fait que H₅ se présente sous forme d'un double doublet et que ce double doublet se transforme en doublet par irradiation de H₁ (découplage spin-spin réalisé à 100 Mc). Le couplage de H₁ avec H₈ (J ~ 0,8 c/s) est suggéré sur la base des arguments suivants :

* Communication préliminaire, présentée à l'assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie, le 19 février 1966 à Bâle. XIII^e mémoire de la série : « Applications de la spectrographie de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans le domaine des dérivés polycycliques à caractère aromatique. » - 1^{er} mémoire: R. H. MARTIN,

1. Le doublet de H₆ est trop fin pour admettre un couplage intercycle de 0,8 c/s. D'autre part, le couplage virtuel dû à la proximité de H₅ et H₆ est beaucoup trop petit (~0,16 c/s) pour expliquer la multiplicité de H₁.
2. Dans tous les dérivés étudiés, on ne décèle aucun couplage à longue distance dans les signaux de H₇.
3. Dans le composé III, qui ne comporte plus de système benzo [c] phénanthrénique, le couplage intercycle en question apparaît encore clairement. Si l'on admet donc que H₁ n'est pas appréciablement couplé avec H_{9,10,11,12} dans II (ce qui n'est pas démontré rigoureusement) on arrive à l'hypothèse que H₁ est couplé à longue distance avec H₈.

Dans le dérivé III, le couplage *épi* étant supprimé, le proton angulaire H₄ apparaît sous forme d'un double double-doublet bien résolu, prouvant l'existence d'un couplage entre protons aromatiques situés dans des noyaux non adjacents.

Le même phénomène s'observe dans le composé IV (couplage intercycle impliquant H₁).

Un calcul du signal de H₁ dans II, comportant 7 spins (H_{1,2,3,5,6,7,8}) et 11 constantes de couplage, donne une image en excellent accord avec l'expérience².

Des essais de découplage de spin à 100 Mc, sur le composé IV, n'ont pas permis de préciser la nature exacte du proton impliqué dans le couplage intercycle avec H₁.

Dans des travaux en cours, nous nous efforçons de résoudre ce problème par la synthèse de dérivés deutériés, judicieusement choisis.

Les recherches exposées feront prochainement l'objet d'une publication dans *Tetrahedron*.

R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD

Université Libre de Bruxelles (Belgique)

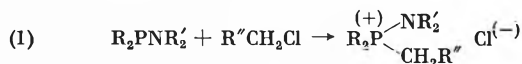
Tetrahedron 20 (1964) 897; 12^e mémoire: R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron* 21 (1965) 2435.

¹ R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron* 21 (1965) 2435.

² H. FIGEYS, communication privée.

Some Nucleophilic Reactions of Aminophosphines*

Aminophosphines, R₂PNR'₂, may behave as ambident reagents since either the phosphorus atom or the nitrogen atom is nucleophilic, depending on the nature of the electrophilic reagent. Thus alkyl halides quaternised phosphorus as follows,¹

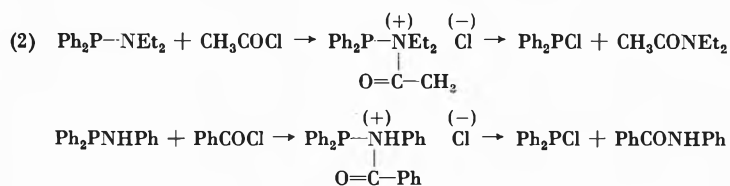


* Contribution to the Swiss Chemical Society meeting at Basel, 19th February 1966.

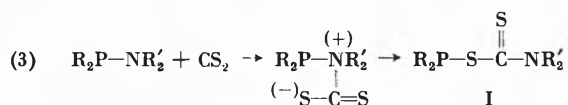
¹ G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE and A. P. LANE, *J. Chem. Soc.* 1962, 3984.

because phosphines are generally more nucleophilic than amines towards the saturated carbon atom.²

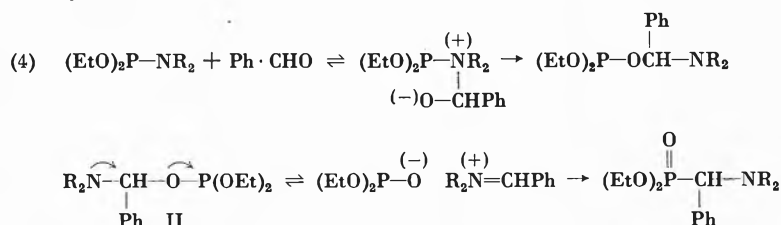
We find however that acid chlorides react with diphenylphosphinous amides to give the corresponding carboxylic amide, presumably by the attack of the "harder" nitrogen atom on the "hard" CO centre.



Reactions with other unsaturated centres probably proceed in the same way. For example the reaction with carbon disulphide³ may involve the following rearrangement, which is similar to the cyclic mechanism of the WITTIG reaction. Insertion reactions of this kind with aminosilanes and aminophosphines have recently been discussed by CRAGG and LAPPERT.⁴

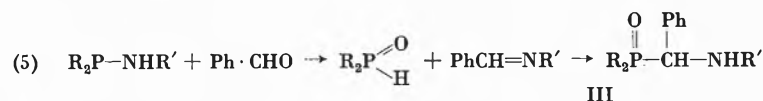


A mechanism of this kind may hold for the recently reported reaction of diethylphosphonous amides with aldehydes.⁵



In this case the intermediate II can undergo a facile $S_{\text{N}}1$ reaction (note that $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ exists in the salt form, $\text{R}_2\text{N}^+=\text{CH}_2 \text{Cl}^-$), whereas in the analogous reaction with carbon disulphide, the product is stabilised by conjugation, $\text{R}_2\text{N}^+=\text{C}=\text{S}$.

We have found that the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NHPh}$ and $(\text{EtO})_2\text{P}-\text{NHPh}$ with benzaldehyde lead to the formation of the secondary phosphine oxide $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ or the dialkylphosphonate $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, and the anil. These recombine to form the α -aminophosphonate III,



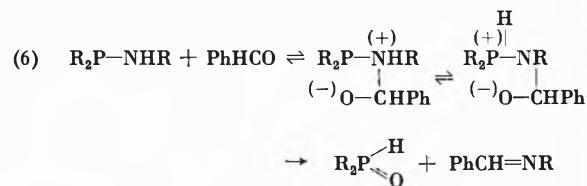
² W.A. HENDERSON and S.A. BUCKLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5794.

³ H. NOETH and H.-J. VETTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 96 (1963) 1308; G. OERTEL, H. MALZ and H. HOLTSCHMIDT, *ibid.* 97 (1964) 891.

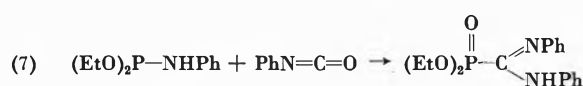
⁴ R.H. CRAGG and M.F. LAPPERT, *J. Chem. Soc. A* 1966, 82.

⁵ V.P. EVDAKOV, L.I. MIZRAKH and L.YU. SANDALOVA, *Chem. Abstr.* 63 (1965) 7038, 11608.

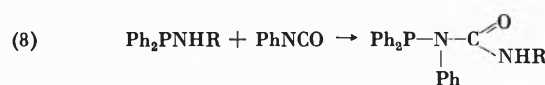
This reaction may proceed by the mechanism given in equation (4), but an alternative process involving a proton shift followed by a WITTIG-STAUDINGER reaction is possible as shown in equation (6),



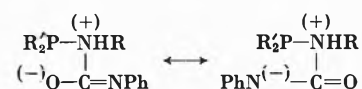
A mechanism of this kind is indicated since the reaction of $(\text{EtO})_2\text{P} \cdot \text{NHR}$ with phenyl isocyanate gives a high yield of the phosphonate,



and Ph_2PNHR reacts as follows,

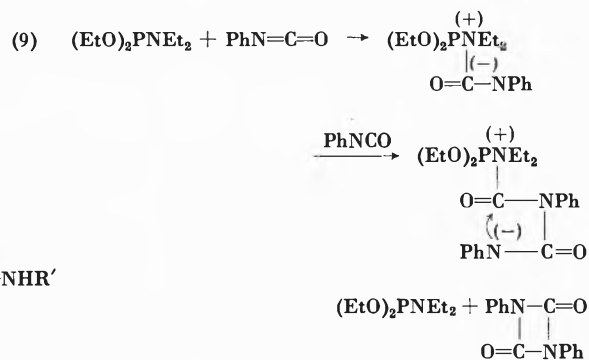


The difference between 7 and 8 may lie in the ambident nature of the intermediate, viz.,



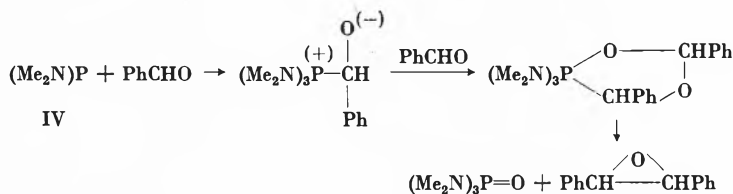
When $\text{R}' = \text{OR}$ the oxygen is the more reactive nucleophilic centre, and when $\text{R}' = \text{Ph}$, the softer phosphorus reacts with nitrogen.

The corresponding N-dialkyl compound $(\text{EtO})_2\text{PNEt}_2$ however produces the isocyanate dimer, presumably by a base catalysed reaction,



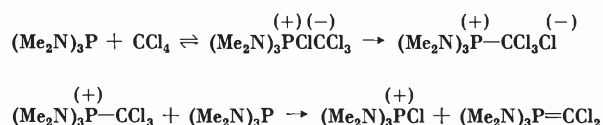
The difference between 7 and 9 can be readily understood if the monoaryl compound, $(\text{EtO})_2\text{PNHPh}$ reacts by mechanism (6) involving a proton transfer.

Although these and similar reactions at C=O and C=S centres are interpreted consistently as proceeding by initial nucleophilic attack by nitrogen, the intermediates formed by the tris-amide IV and aromatic aldehydes at room temperature are reported to be the phosphorus-carbonyl adducts. According to MARK,⁶ these decompose by reaction with more aldehyde as follows,

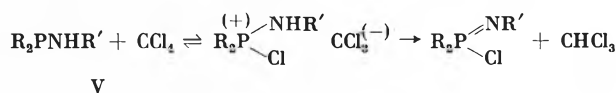


The preferential formation of the P-C adduct is attributed to the strong $p_\pi - d_\pi$ bonding between nitrogen and phosphorus in the zwitterion.

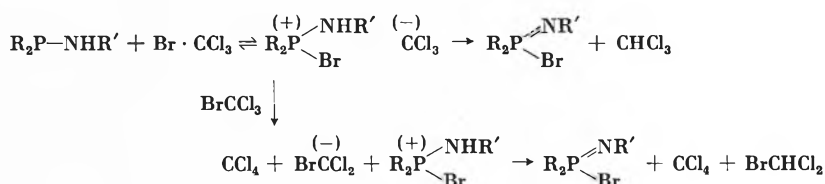
Phosphorus-nitrogen compounds react rapidly with carbon tetrahalides at positive halogen (an example of a soft base reacting with a soft acid) to form an ion-pair, which then rearranges in various ways. The tris amide IV reacts in the same way as tertiary phosphines⁷ to give a dichlorophosphine methylene as follows,⁸



With the amino phosphine V, however, proton exchange in the ion pair leads to a phosphinimine and chloroform,



The corresponding reaction between V and bromotrichloromethane produces carbon tetrachloride (ca. 6%) and bromodichloromethane (ca. 4.5%) in addition to chloroform, probably by the following mechanism,



The formation of carbon tetrachloride shows that the CCl_3^- ion can exist in the free state, and that the proton transfer is intermolecular.

R. F. HUDSON and R. J. G. SEARLE
Cyanamid European Research Institute
Cologny-Geneva

⁶ V. MARK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1884.

⁷ R. RABINOWITZ and R. MARCUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1312; F. RAMIREZ, N. B. DESAI and N. MCKELVIE, *ibid.* 84 (1962) 1745.

⁸ W. RIED and H. APPEL, *Liebigs Ann.* 679 Chem. (1964) 51.

Bestimmung einiger Spurenelemente in Wasser durch Aktivierungsanalyse*

Summary

The methods used in neutron activation analysis of the trace elements Ba, Ni, Cu, U, Rb, and Cs in water are described. The sample is taken to dryness, the residue irradiated together with appropriate standards, and the activities isolated using the carrier-technique. Reproducibility is between 2 and 6% (except for Ni), and sensitivity is high enough to get good results from samples of a most at few hundred milliliters. Results for several water samples are presented.

* Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel.

Einleitung

Die meisten Elemente treten in natürlichen Wässern mit Gehalten von unter 1 mg/l auf und können als Spurenelemente bezeichnet werden. Ausnahmen mit höherer Konzentration bilden nur Na, K, Mg, Ca, Cl, S und Si. Sehr viele Spurenelemente weisen sogar nur Konzentrationen im Bereich von 1 $\mu\text{g/l}$ (= 1 p.p.b.) auf.

Die Kenntnis des Gehaltes des Wassers an Spurenelementen ist für die verschiedensten Fachgebiete von Interesse. Bisher standen zu ihrer Ermittlung vorwie-

gend absorptionspektrometrische¹ und emissionsspektrometrische Verfahren^{2,3} im Vordergrund. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt für beide Verfahren in der Größenordnung von μg , so daß zur Erzielung von zuverlässigen Resultaten sehr große Probevolumina genommen werden müssen. Die Aktivierungsanalyse besitzt jedoch eine viel größere Empfindlichkeit, und sie läßt sich deshalb in vielen Fällen mit Vorteil einsetzen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt das Vorgehen zur Bestimmung von Rb, Cs, Ba, Ni, Cu und U in Wasser und gibt die Analysenresultate für Grundwasser, Flußwasser, Regenwasser und Mineralwasser.

Probenvorbereitung und Bestrahlung

Bei der Spurenanalyse ist bekanntlich große Vorsicht wegen einer möglichen Kontamination der Probe vor der Bestrahlung am Platz. Deshalb wurden die Wasserproben in mit HNO_3 gewaschenen Polyäthylenflaschen genommen und in Quarzschalen unter der IR-Lampe zur Trockene eingedampft.

Zur Bestimmung von Rb, Cs und U wurden 100 bis 200 mg Trockenrückstand in den Reaktoren Saphir oder Diorit bis zu einer Neutronendosis von $2 \cdot 10^{17}$ n/cm² bestrahlt, während zur Bestimmung von Ni, Cu und Ba 10 bis 40 mg Trockensubstanz entsprechend einer Wassermenge von 50 bis 200 ml bis zu einer Neutronendosis von 10^{16} n/cm² bestrahlt wurden.

Tabelle 1

Zu bestimmendes Element	Kernreaktion	Halbwertszeit	Zur Messung benutzte Strahlung
Ba	$^{138}\text{Ba} (n,\gamma) ^{139}\text{Ba}$	85 m	γ (0,163 MeV)
Ni	$^{64}\text{Ni} (n,\gamma) ^{65}\text{Ni}$	2,65 h	β
Cu	$^{63}\text{Cu} (n,\gamma) ^{64}\text{Cu}$	12,8 h	γ (0,51 MeV Annihilationsstrahlung)
U	$^{235}\text{U} (n,f) ^{140}\text{Ba}-^{140}\text{La}$	12,8 d	γ (1,60 MeV)
Rb	$^{85}\text{Rb} (n,\gamma) ^{86}\text{Rb}$	18,7 d	β
Cs	$^{133}\text{Cs} (n,\gamma) ^{134}\text{Cs}$	2,1 y	γ (0,80 MeV)

In Tabelle 1 sind die bei der Bestimmung benutzten Kernreaktionen angegeben. An Störreaktionen ist im thermischen Fluß nur die Spaltung von U-235 zu beachten, welche insbesondere auch Ba-139 ergibt und somit die Bestimmung des Ba stören könnte. Kontrollversuche jedoch haben gezeigt, daß unter unsern Bestrahlungsbedingungen 1 μg natürliches Uran dieselbe Ba-139-Aktivität hervorruft wie 0,2 μg Ba, d.h. die Korrektur am Ba-Resultat bleibt kleiner als 1%, solange Ba:U > 20 ist. Cu-64 und Ni-65 werden bei der Uranspaltung überhaupt nicht gebildet; Rb-86 und Cs-134 sind abgeschirmte Nuklide, und ihr Bildungsquerschnitt bei der Uranspaltung ist demzufolge so klein, daß diese Störung nicht ins Gewicht fällt.

¹ N. MOTOJIMA und J. ISHIWATABI, *Nucl. Sci. Technol.* (Tokyo) 2 (1965) 13.

² W. D. SILVEY und R. BRENNAN, *Anal. Chem.* 34 (1962) 784.

³ T. R. FOLSOM, C. FELDMAN und T. C. RAINS, *Science* 144 (1964) 538.

Chemische Aufarbeitung und Messung

Selbstverständlich entstehen bei der Bestrahlung nicht nur die *gesuchten* Isotope. Im allgemeinen überwiegen bei unsern Proben andere Aktivitäten, wie Cl-38, Na-24 und Mn-56. Die gesuchten Isotope müssen deshalb aus der bestrahlten Probe isoliert werden, was mit Hilfe der Trägermethode gelingt.

Dabei wird der bestrahlten Probe 10 mg des gesuchten Elementes zugesetzt, und diese 10 mg werden – nach erfolgter Äquilibrierung mit dem radioaktiven Isotop – aus der Probe isoliert und gereinigt. Dazu wurde bei unsern Proben nach einem Aufschluß mit $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{O}_2$ vor allem mit Fällungen, Extraktionen und Ionenaustausch gearbeitet. Die Ausbeuten der Trennoperationen werden anschließend durch Wägen der Präparate bestimmt.

Besondere Aufmerksamkeit verlangen die Alkalien K, Rb und Cs. Ihre saubere Trennung ist durch Fällungsoperationen bekanntlich sehr schwer herbeizuführen; dagegen lieferte die Elution auf einem Kationenaustauscher (was allerdings ein zeitraubender Vorgang ist) sehr reine Präparate. Abb. 1 zeigt die von uns ermittelte Elutionskurve, welche beträchtlich von einigen Angaben in der Literatur abweicht^{4,5,6}.

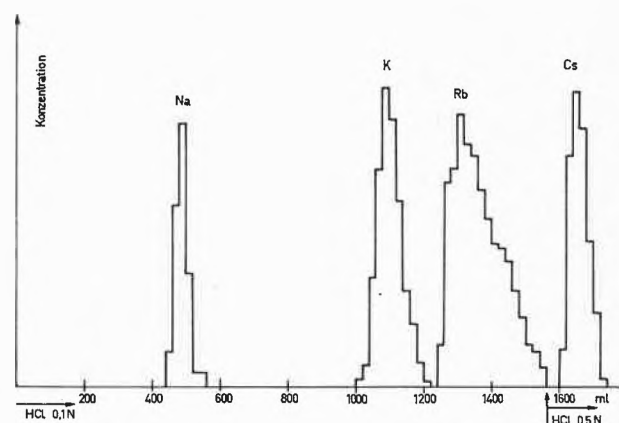


Abb. 1. Dowex-50, W-X 8, 200/400 mesh, 25 cm lang, 1 cm \varnothing , Durchflußgeschwindigkeit 0,5 ml/min

Die Messung der Präparate erfolgte auf einem Proportionalzähler in bezug auf Elektronen oder auf einem NaJ-Kristall in bezug auf γ -Quanten; dabei ist im allgemeinen die β -Zählung empfindlicher, die γ -Zählung jedoch selektiver. Von allen Präparaten wurden zur Prüfung der radiochemischen Reinheit Zerfallskurven aufgenommen. Dabei zeigte es sich, daß die erhaltenen Präparate in jedem Fall eine Fremdkaktivität von weniger als 1% aufwiesen.

⁴ G. KAYAS, *J. Chim. Physique* 47 (1950) 408.

⁵ W. A. BROOKSBANK und G. W. LEDDICOTTE, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 819.

⁶ H. J. M. BOWEN und D. GIBBONS, *Radioactivation Analysis*, The Clarendon Press, Oxford 1963.

Resultate

In Tabelle 2 sind die auf Grund von mehreren Doppel- und Dreifachanalysen berechneten Variationskoeffizienten – welche als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen dienen – zusammengestellt. Der Wert für die Ni-Bestimmung ist überraschend hoch, doch ist es uns bisher nicht gelungen, den Grund dafür zu ermitteln. Die übrigen Variationskoeffizienten liegen in der Größenordnung, wie sie normalerweise bei der neutronenaktivierungsanalytischen Spurenbestimmung gefunden werden.

Tabelle 2

Element	Variationskoeffizient für		Nachweisgrenze*
	Standards	Proben	
Rb	1,0%	2,1%	$2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}$
Cs	1,0	3,6	$(6 \cdot 10^{-2})$
Ni	1,3	19	$5 \cdot 10^{-2}$
Cu	1,4	4,0	$2 \cdot 10^{-3}$
Ba	2,4	2,2	$5 \cdot 10^{-3}$
U	nicht bestimmt	3,1	(10^{-1})

* Werte in Klammern beziehen sich auf γ -Messungen, die übrigen auf β -Messungen.

In Tabelle 2 sind weiter die Empfindlichkeitsgrenzen unserer Bestimmung angegeben. Diese Angaben gelten für die genannten Bestrahlungsdaten. Die Abkühlzeit und die für die chemische Aufarbeitung benötigten Zeiten sind dabei berücksichtigt worden. Die betreffenden Elementmengen rufen auf den verwendeten Zählern eine Zählrate hervor, welche 2- bis 3 mal dem Zähleruntergrund entspricht.

Tabelle 3

	a) Grund- wasser	b) Fluß- wasser	c) Regen- wasser	d) Akrato- therme
Trockenrückstand (mg/l)	291	200	20,2	236
Rb ($\mu\text{g/l}$)	1,45	1,43	3,43	11,7
Cs	0,55	0,17	0,34	18,4
Ni	4,81	5,29	2,38	1,09
Cu	2,15	6,55	8,24	*
Ba	116	36,9	17,7	124
U	0,95	1,10	< 0,02	*

* nicht gemessen.

In Tabelle 3 sind die von uns bestimmten Spurenelementgehalte für vier verschiedene Wässer wiedergegeben. Diese vier Wässer sind:

- Grundwasser, entnommen in der Gemeinde Würenlingen AG. Das Grundwasservorkommen liegt in der die Aare begleitenden Kiesterrasse.
- Flußwasser, entnommen der Aare bei Würenlingen AG am 14. Oktober 1965.
- Regenwasser, gesammelt auf dem Areal des EIR am 11. Oktober 1965.
- Mineralwasser aus einer akrototermischen Quelle.

Diskussion

Im Gegensatz zum Meerwasser, dessen Spurenelementgehalt recht gut bekannt ist, sind die Daten für andere Wässer eher spärlich. Für Cs finden sich keine Werte in der Literatur, für die übrigen Elemente hauptsächlich Angaben über Fluß- und Trinkwasser in den USA⁷⁻¹⁰. Die von uns gefundenen Werte liegen innerhalb des Streubereiches dieser Literaturangaben.

Interessant sind insbesondere auch die Resultate für Regenwasser. Obwohl bekannt ist, daß Regenwasser gewisse Mengen von Cl, S, Na, K, Mg und Ca enthält¹¹, so überraschen doch die darin gefundenen Mengen der Spurenelemente. Inwieweit unser Resultat durch die Abgabe einer in der Gegend der Probenahme arbeitenden Zementfabrik beeinflusst ist, vermögen wir nicht zu entscheiden. Unsere Daten über das Regenwasser scheinen jedoch die Ansicht (z. B.¹¹) zu stützen, daß dem Boden ein gewisser Teil der für den Pflanzenwuchs nötigen Menge an Spurenelementen durch das Regenwasser zugeführt werden kann. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich in dieser Untersuchung die Neutronenaktivierungsanalyse als geeignete Methode erwiesen hat, Spurenelemente im p. p. b.-Bereich in Wasserproben von Bruchteilen von Litern mit einer vernünftigen Genauigkeit zu bestimmen.

A. WYTENBACH

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung,
Würenlingen (Aargau)

⁷ W. H. DURUM und J. HAFETY, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963) 1.

⁸ R. L. BLANCHARD, G. W. LEDDICOTTE und D. W. MOELLER, *Proceedings of the 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 2* (1958) P 1796.

⁹ A. P. GRIMANIS, G. PANTAZIS, C. PAPADOPOULES und N. TSANANOS, *Proceedings of the 3rd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 3* (1964) P 854.

¹⁰ T. P. KOHMAN und N. SAITO, *Annu. Rev. Nucl. Sci.* 4 (1954) 401.

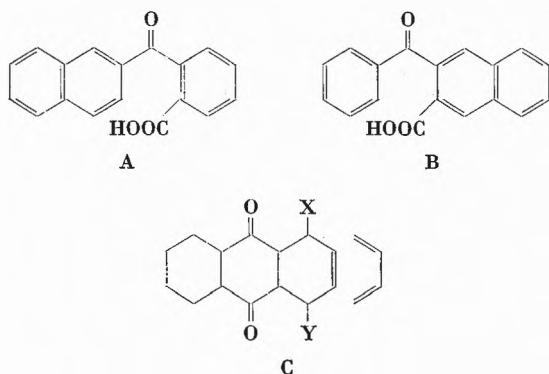
¹¹ R. ZUBER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 53 (1962) 499.

Synthesen von Tetracenchinonen*

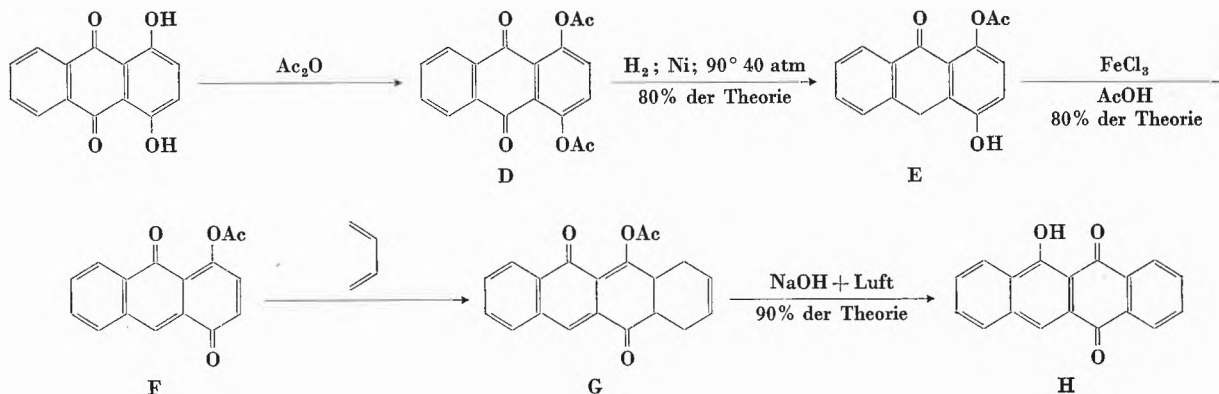
Summary

This paper deals with a new three step synthesis of substituted Naphthacenequinones, starting from 1,4-Dihydroxy-anthraquinones. The 1,4-Dihydroxyanthraquinones are transformed into the corresponding Chlorohydroxy-ana-anthraquinone-dienophiles, which are subjected to Diels-Alder-Addition with 1,3-Dienes. The adducts formed are dehydrogenated to known and new Hydroxynaphthacenequinones.

Die substituierten Tetracen- oder Naphthacenchinone haben in den vergangenen Jahren als Synthesebausteine für Tetracycline eine etwas erhöhte Bedeutung erlangt, waren aber schon früher von Interesse für den Farbenchemiker, stellten sie doch homologe Anthrachinone dar.



So sind viele Amino- und speziell *Hydroxytetracenchinone* seit Jahrzehnten bekannt. Sie zeigen den ähnlichen Nuancenreichtum wie die entsprechenden Anthrachinone von Gelb über Rot nach Violett, Blau und Grün, sind aber färberisch niemals so eingehend untersucht worden wie die letzteren, weil sie bisher schwerer zugänglich waren.



Anachinoid: orange Desacetylverbindung: rot

Es gibt prinzipiell zwei Synthesewege zu den als Schlüsselprodukten wichtigen Hydroxytetracenchinonen: die Friedel-Crafts-Synthese über Naphthoylbenzoe- (A) bzw. Benzoylnaphthoesäuren (B) und die Diels-Alder-Synthese über Addukte von 1,3-Dienen an anthrachinoide Dienophile (C).

Bisherige Synthesen

Während nach FRIEDEL-CRAFTS schon viele Hydroxytetracenchinone hergestellt worden sind¹, blieben die Versuche zu ihrer Herstellung nach DIELS-ALDER eher im Hintergrund.

1934 hat ZAHN², ausgehend von Chinizarin, das 11-Hydroxy-9,10-tetracenchinon hergestellt: Er acetylierte zum Chinizarindiacetat D, reduzierte dieses mittels Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Nickel zum 1-Acetoxy-4-hydroxy-anthron E, oxydierte letzteres mit Eisenchlorid in Eisessig zum 1-Acetoxy-ana-anthraquinon F, welches als Dienophil mit Butadien das gewünschte lineare Diels-Alder-Monoaddukt G gab; dieses ging beim Belüften in alkalischer Lösung ins Hydroxychinon H über. Vom Chinizarin bis zum Dienophil waren somit drei Reaktionsschritte nötig.

Später, nämlich 1957, haben INHOFFEN und MUXFELDT³ versucht, substituierte Tetracycline mittels der Diels-Alder-Synthese aus Chinizarinchinon aufzubauen: Sie behandelten Chinizarinchinon mit 1-Acetoxy-butadien, dem Enolacetat des Crotonaldehyds: bereits bei Zimmertemperatur entstand so in exothermer Reaktion das Diels-Alder-Diaddukt J, unter Verlust von einem Molekül Essigsäure. Das lineare Monoaddukt entstand nicht.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 19. Februar 1966 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

¹ Vgl. z. B. DEICHLER und WEIZMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36 (1903) 552, 719. POSTOWSKII, *J. allg. Chem.* USSR 11 (1941) 429. WALD-

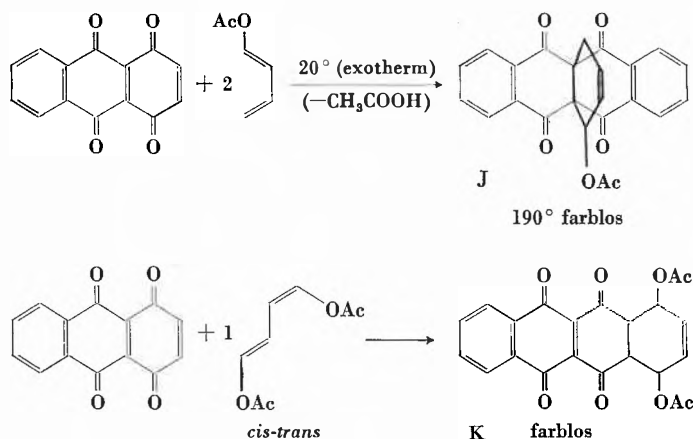
MANN und MATHIOWETZ, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 64 (1931) 1713.

WEIZMANN, *J. Chem. Ges.* 398, 401 (1939) und andere.

² *Ber. dtsch. chem. Ges.* 67 (1934) 2063.

³ *Ber. dtsch. chem. Ges.* (1957) 1448.

Erst mit dem heute für technische Zwecke noch kaum zugänglichen 1,4-Diacetoxy-*cis-trans*-butadien gelang der Umsatz des Chinizarinchinons zum linearen Monoaddukt K, das allerdings uneinheitliche Sekundärreaktionen gibt.



Neue Synthesen

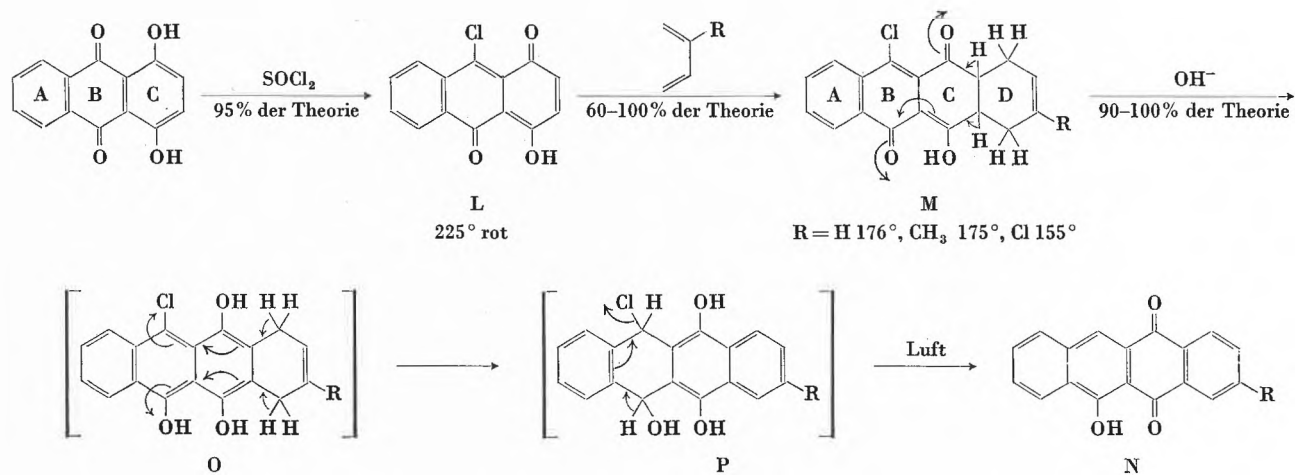
Ein neuer, wirtschaftlicher und technisch leicht durchführbarer Prozeß⁵ zur Herstellung von Hydroxytetracenchinonen beruht nun ebenfalls auf der Diels-Alder-Synthese und geht von Chinizarin aus. Dieses wird mittels Thionylchlorid ins rote Chlorhydroxyanaanthrachinon L übergeführt⁴. L ist ein kräftiges Dienophil, das unter relativ milden Reaktionsbedingungen 1,3-Diene wie Butadien, Isopren, Chloropren, 2,3-Dihalogenbutadiene, 2,3-Dialkylbutadiene, 1-Acetoxy-butadien, 1-Dimethylamino-butadien und viele andere addiert und lineare Diels-Alder-Monoaddukte M liefert. Diese dehydrieren in alkalischer Lösung bei Luftgegenwart zu Hydroxytetracenchinonen N, denen das Chloratom im

Ring B fehlt. Die Ausbeuten über alle Reaktionsschritte sind mit wenigen Ausnahmen sehr hoch, und die Produkte fallen meist direkt analysenrein an.

Der wahrscheinliche Mechanismus der alkalischen Dehydrierung ist der folgende: Die angulären Protonen an den Ringverknüpfungsstellen der Ringe C und D wandern – wie immer bei solchen Diels-Alder-Addukten – an die Ketogruppen und machen aus diesen phenolische Hydroxylgruppen. Damit entsteht ein hochsubstituiertes, gespanntes Anthracenderivat O. Dieses entspannt sich durch Wanderung der Methylenprotonen aus Ring D in den Ring B, wo ein Dihydroanthracenderivat P mit zwei tetraedrischen Kohlenstoffatomen entsteht. Die treibende Kraft für diese Protonenverschiebung liefert die Aromatisierung des Ringes D. Das Dihydroanthracenderivat P spaltet nun im Ring B transannular HCl ab. Es entsteht somit die Kuppe des Hydroxytetracenchinonderivates, welche mit Luft ins Hydroxytetracenchinonderivat N übergeht.

Nicht nur Chinizarin, auch in 5,6- oder 7-Stellung substituierte Chinizarine sind dieser Reaktionsfolge zugänglich. Auch ringförmige 1,3-Diene geben die Addukte Q und S entstehen auch hier in fast quantitativen Ausbeuten. Das gelbliche Dimethoxytetrachlorcyclopentadienaddukt S liegt vermutlich als Endoisomeres vor: Im Kernresonanzspektrum ist die «chemische Verschiebung für die beiden Methoxylprotonenpaare» fast gleich groß, was schlecht zur Exoform passen würde.

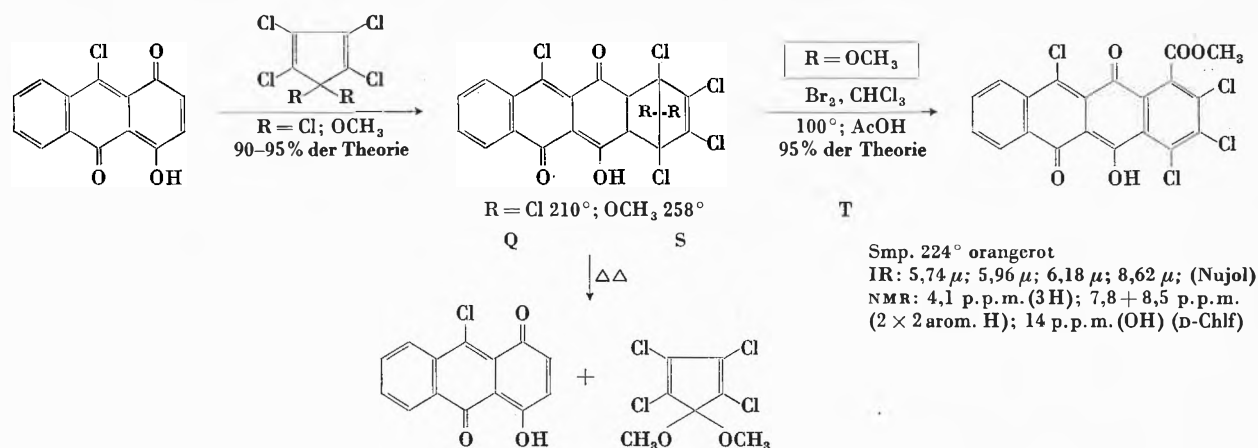
Dieses Addukt S zeigt interessante Sekundärreaktionen: Oberhalb seines Schmelzpunktes zerfällt es rasch in die Addenden; in konz. Schwefelsäure geht es bereits bei Zimmertemperatur in Chinizarin über. Im Autoklaven mit Brom in Chloroform auf 100°C erhitzt,



⁴ GREEN, *J. Chem. Soc.* 1926, 1428.

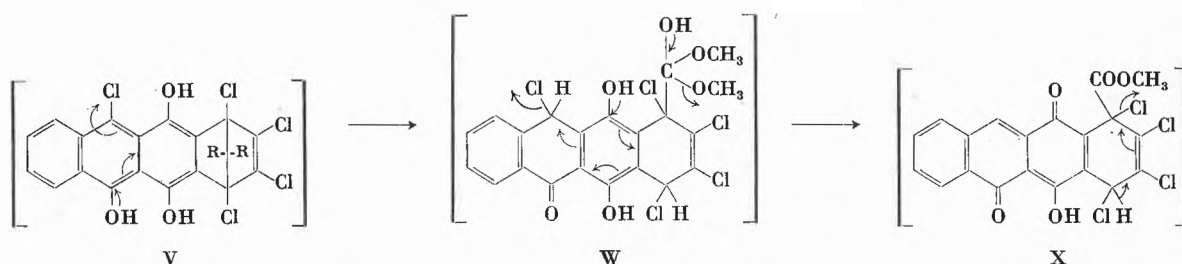
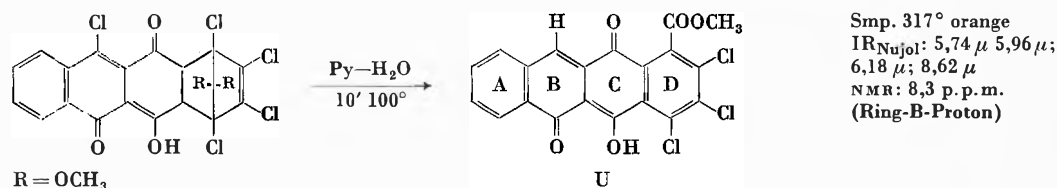
⁵ Zum Patent angemeldet am 14. Januar 1965 (Sandoz AG, Erfinder: R. WINKLER).

⁶ Zum Patent angemeldet am 15. Januar 1965 (Sandoz AG, Erfinder: R. WINKLER).



gibt es innert einer halben Stunde fast quantitativ den aus Eisessig in roten, derben Nadeln anfallenden Tetrachlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester T.

den Estern ist die Stellung der Carboxymethylgruppe noch nicht gesichert. Sie könnte auch gegen das alpha-ständige Chloratom im gleichen Ring ausgetauscht sein.



Solche oxydativen Ringöffnungsreaktionen, bei denen aus einer Ketalfunktion eine Carboxy- bzw. Carbomethoxyfunktion gebildet wird, sind nicht neu. Bereits FEICHTINGER und LINDEN⁷ haben ähnliche Ringöffnungsreaktionen an den Addukten von Dimethoxytetrachlorcyclopentadien mit Acetylendicarbonsäureester bzw. Dihydrofuran ausgeführt; neuerdings wurden sie auch durch KNIEL⁸ zur Herstellung von Trichloranthrachinoncarbonsäuremethylester verwendet.

Diese Ringöffnung kann nun an dem sehr stark gespannten Bicyklus S nicht nur oxydativ, sondern auch hydrolytisch in wässrigem Pyridin ausgeführt werden. In wenigen Minuten entsteht in der Hitze der orange Trichlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester U, der im Ring B kein Cl-Atom mehr hat. Bei bei-

Bei der hydrolytischen Ringöffnung in wässrigem Pyridin wandern wiederum zunächst die angularen Protonen an die Ketogruppen. Das damit entstehende gespannte Anthracenderivat V kann sich jetzt aber nicht wie bei den monozyklischen Addukten durch Protonzufuhr aus dem Ring D entspannen, weil hier keine mehr vorhanden sind. Es ketisiert daher zum Chloranthronderivat W, welches mittels des OH-Protons aus Ring C HCl abspaltet und so direkt ins Chinon X, und nicht in dessen Küpe, übergeht.

Diese neuen, einfachen Synthesen aus Chinizarinen und technisch leicht zugänglichen Dienen gestatten, einerseits altbekannte Hydroxytetracenchinone günstiger, andererseits viele neue Hydroxytetracenchinon-derivate herzustellen.

⁷ DAS 1087590 (1959), 1088506 (1959), DP 1091123 (1959).

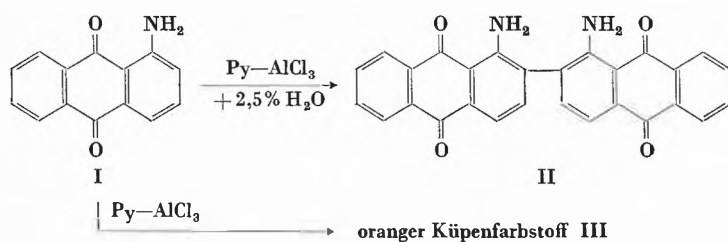
⁸ *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 492.

R. WINKLER

Sandoz AG, Basel

Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze*

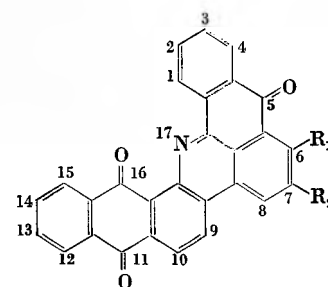
Nach einem Patent von W. MIEG¹ läßt sich 1-Aminoanthrachinon (I) in einer feuchten Pyridin-Aluminiumchloridschmelze bei 70–90°C zu 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl (II) kondensieren. Kupferpulver übt dabei einen katalytischen Einfluß aus und läßt die Reaktion schon bei 35–40°C eintreten². Unter wasserfreien Bedingungen beschreibt MIEG¹ einen anderen Reaktionsverlauf, der zu einem unbekanntem orangen Küpfenfarbstoff (III) führt.



Die Nacharbeitung der ersteren Angaben, welche in Gegenwart von Kupferpulver bei 80–85°C mit 75-prozentiger Ausbeute an gereinigtem II gelang, führte dazu, das Verhalten von α -Aminoanthrachinonen mit besetzter 2-Stellung unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen.

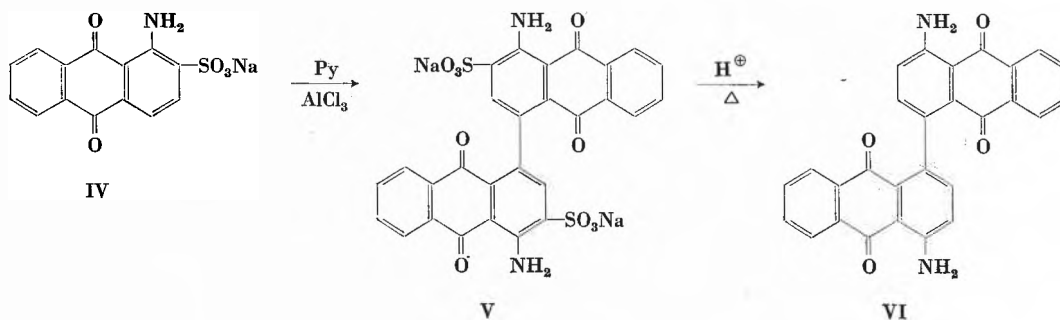
Soließ sich das Natriumsalz der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (IV) unter wasserfreien Bedingungen zu der auch technisch interessanten 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure (V) (Ausbeute ~70%, Na-Salz) kondensieren, welche papierchromatographisch (Propanol-Wasser 70:30) und durch Desulfonierung³ zum schwerlöslichen 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (VI) identifiziert wurde. Als Nebenprodukt konnte aus Filter-

rückständen eine in Wasser schwerlösliche, braunorange kristalline Sulfonsäure isoliert werden, welche analytisch als Natriumsalz einer Diaminodianthrachinonylmonosulfonsäure aufzufassen war. Eine Desulfonierung unter sauren Bedingungen entsprechend der Überführung von V in VI war jedoch nicht möglich, sondern lieferte lediglich die freie Sulfonsäure des Nebenproduktes. Diese Tatsache führte zur Annahme der höher kon-



VII	R ₁ = NH ₂	R ₂ = SO ₃ Na · H ₂ O
VIII	R ₁ = OH	R ₂ = H
IX	R ₁ = H	R ₂ = H
X	R ₁ = NH ₂	R ₂ = H

densierten flavanthronartigen Struktur VII, welche das Resultat einer Mischkondensation von 1-Aminoanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure darstellt. Tatsächlich konnte VII auf diesem Wege unter Anwendung stöchiometrischer Mengen in etwa 40-prozentiger Ausbeute präparativ dargestellt werden. Die Identität mit dem Material aus den Rückständen wurde durch das IR-Spektrum belegt. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Bildung von VII bei der Kondensation der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (IV) eine

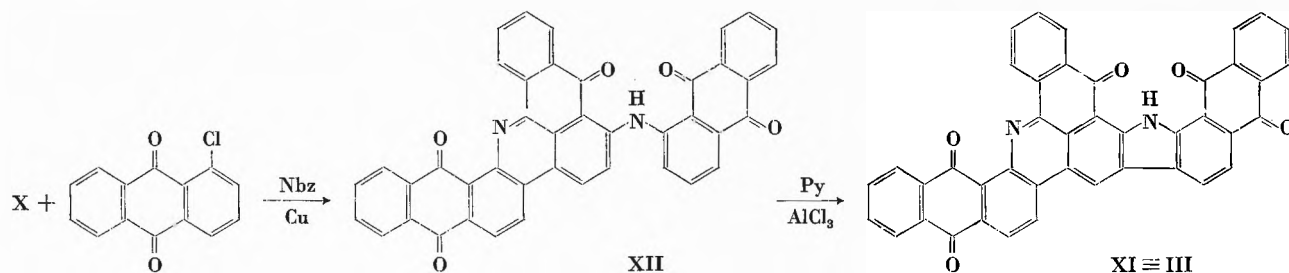


* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 19. Februar 1966, an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

¹ W. MIEG, *IG Farben Ge.* 470550 (Friedl. 16, 1347).

² W. MIEG *et al.*, *PB* 70339, 11438.

³ CIBA AG, GB 926514.



echte Nebenreaktion darstellt und offenbar auf eine teilweise Desulfonierung von IV zurückzuführen ist.

Das synthetische Material wurde zur näheren Untersuchung des zugrunde liegenden neuen chromophoren Systems weiter abgebaut. Längere Verküpfung mit Natriumdithionit führte unter Desulfonierung und Ersatz der Aminogruppe zu geringen Mengen des Hydroxyderivates VIII: flaumige gelbe Nadelchen durch Vakuumsublimation Smp. 358–359°, Molgew. 427 massenspektrometrisch. Der substituentenfreie Grundkörper, das blaßgelbe 5 H-, 11 H-, 16 H-Dibenzo [c, mn] naphtho [2,3-h] acridin-5,11,16-trion (IX) wurde aus VII nach Diazotierung mit Nitrosylschwefelsäure, Verkochen in Gegenwart von Formaldehyd bei der anschließenden Entfernung der Sulfogruppe durch Verküpen erhalten: olivegrüne Nadelchen durch Vakuumsublimation Smp. 343 bis 344°, Molgew. 411 massenspektrometrisch. Schließlich konnte auch das Aminoderivat X durch Verküpen von VII bei Raumtemperatur, in feiner Verteilung, in Pyridin-Ammoniak gewonnen werden: orangebraune Nadelchen aus Dimethylformamid Smp. > 360°, Zersetzung, Molgew. 426 massenspektrometrisch.

Es wurde weiter die Konstitution des unbekanntenen orangen Küpenfarbstoffs (III) untersucht. Das fragliche

Material konnte aus dem Rohprodukt einer wasserfreien Pyridin-Aluminiumchloridschmelze von 1-Aminoanthrachinon (I) durch fraktionierte Fällung aus konz. Schwefelsäure als kristallines bordeaux-rotes Sulfat in geringer Menge abgeschieden und das daraus erhältliche, unlösliche, orange Produkt durch längeres Kochen in Nitrobenzol rekristallisiert werden. Eine einzelne Bande bei 2,94 μ im IR-Spektrum sowie die gute Chlorechtheit der mit dem Farbstoff erzeugten Baumwollfärbung deuteten auf das Vorhandensein von ausschließlich sekundären Aminogruppen hin. Massenspektrometrisch wurde das Molekulargewicht 630 gefunden, was zusammen mit den Analysenwerten die Aufstellung der Strukturformel XI erlaubte. Danach handelt es sich um ein Anthrimidcarbazol-Derivat des oben beschriebenen neuen Systems IX. Dieser Sachverhalt konnte durch die Synthese, ausgehend von X über das Anthrimid XII und Carbazolringschluß (Ausbeute total 31%), bewiesen werden. Die Identität des synthetischen XI mit III ergab sich anhand deckungsgleicher IR-Spektren.

A. K. WICK

CIBA Aktiengesellschaft, Farbenforschung

Nach VILSMEIER formylierte Thioäther und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu Polymethinfarbstoffen

Summary

Saturated and unsaturated aliphatic thioethers have been formylated with the help of Vilsmeier reaction. The formylated compounds could have been isolated in 30–50% yields in the form of their dimethylammonium perchlorates.

These immonium perchlorates have been condensed with compounds containing active methyl or methylene group, to produce intermediates, which have been further used for the synthesis of symmetrical and unsymmetrical cyanine and related dyes.

Die Formylierung von aliphatischen Acetalen, Ketalen, α -Halogenäthern und α,β -ungesättigten Äthern mit einem Vilsmeier-Reagenz wurde von Z. ARNOLD und Mit-

arbeitern beschrieben¹. Es war naheliegend, entsprechende Thioverbindungen zu untersuchen, zumal von anderen Autoren² schon vor ARNOLD die Formylierung einer Thiovinylverbindung mit einem Vilsmeier-Reagenz angegeben worden ist.

Im einzelnen wurde die Formylierung mit Dimethylformamid und Phosphor(V)-oxychlorid der folgenden Typen I bis III untersucht:

¹ Z. ARNOLD *et al.*, *Coll. Czecho-Slov. Chem. Comm.* 23 (1958) 452 24 (1959) 786.

² WILLIAM E. DARHAM und JACK HEBERLING, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1175.

