

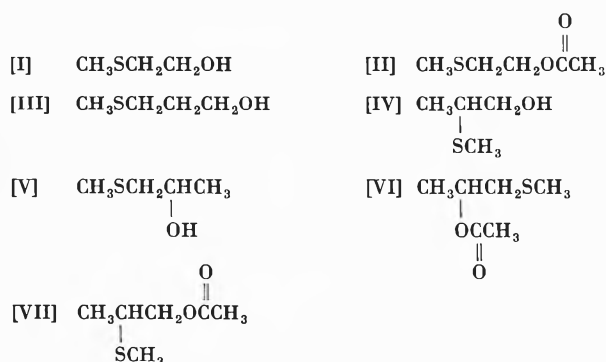
Kurze Mitteilungen

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 Ausland angenommen

Chemistry of Sulfur Compounds, Part III: * Study of the Infra-red Spectra between 4000–400 cm⁻¹ of Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates **

The synthesis and the properties of several aliphatic unsymmetrical monosulfides were described in earlier papers.¹ However, their infra-red spectra were not analyzed. Thus this communication concerns with the study of some of these vibrations between 4000–400 cm⁻¹, devoting especially to the internal rotation, to the characteristic absorption of isomers, and to the stretching and deformation due to the presence of sulfur atom.

The compounds examined are the following:



Methylthio-2-ethanol [I]

The IR absorptions of [I] are in Table 1. The highest band at 2945 cm⁻¹ is probably the antisymmetric stretching frequency of the CH₃ group. The two sets of absorptions at 1420 and 1160 cm⁻¹ and 1400 and 1010 cm⁻¹ are due to the mixed vibrations (CH₂, OH) frequently present in primary alcohols.² The bands at 1460 cm⁻¹ and 1318 cm⁻¹ are the antisymmetric and symmetric CH₃(-S) deformations.^{3,4} Those at 1055 and 952 cm⁻¹ are the

CH₃(-S) rocking modes.⁵ The very strong band with a maximum at 1038 cm⁻¹ is certainly the C-O stretching, while the four bands at 935, 830, 810, and 767 cm⁻¹ are related to the CH₂ rocking. The highest and the lowest are due to the *trans* form; the remaining two to the *gauche* form.⁶ The spacing between the two *gauche* vibrations is 20 cm⁻¹. The same spacing is observed in ethylene glycol, its esters or ethers.⁶ The CH₂ twisting and wagging are respectively at 1283 and 1222 cm⁻¹, since the same vibrations are found in 1,2-dichloroethane at 1264 and 1230 cm⁻¹.⁷ The absorptions at 718 and 697 cm⁻¹ assigned to the CH₃-S stretching and the pair 668 and 648 cm⁻¹, the CH₂-S stretching,^{5,4} also reveal the presence of the two rotational forms. The band at 471 cm⁻¹ is probably a skeletal vibration since chloro-2-ethanol poses a similar vibration at 475 cm⁻¹.² The OH out of plane bending vibration is evident as a broad band beginning at 850 cm⁻¹ and extending to 400 cm⁻¹ with a maximum at about 625 cm⁻¹.⁸

Methylthio-2-ethylacetate [II]

In a simple comparison of methylthio-2-ethylacetate and methylthio-2-ethanol five bands present in the alcohol at 3370, 1630, 1160, 1010 cm⁻¹ and 850–400 cm⁻¹ (broad) are absent in the spectrum of the ester. The disappearance of these bands upon esterification is a confirmation of their assignment to the OH vibration modes. This is especially valuable because the OH bending is ill defined.² The presence of the acetate group is characterized by the following additional absorptions: C=O stretching at 1739 cm⁻¹, CH₃ symmetric deformation at 1378 and 1360 cm⁻¹, the very strong C-O-C antisymmetric stretching at 1240 cm⁻¹,⁹ the C-O-C symmetric stretching at 1029 cm⁻¹⁹ and the unassigned 627 and 602 cm⁻¹ band.⁸

* K.S. BOUSTANY, *J. Chem. U. A. R.* 9 (1966) 317, and K.S. BOUSTANY, C. GHIRARDI and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 22 (1968) 337, are to be considered as Part I and II respectively.

** Entry with the editor: November 11, 1968.

¹ K.S. BOUSTANY, *J. Chem. U. A. R.* 9 (1966) 317; K.S. BOUSTANY, C. GHIRARDI and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 22 (1968) 337.

² C. GARDNER SWAIN, A. D. KETLEY and R. F. W. BADER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2355; C. TONAKA, K. KURATANI and S. MIZUSHIMA, *Spectrochim. Acta* 9 (1957) 265.

³ D. W. SCOTT and J. P. McCULLOUGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3553.

⁴ K. NAKANISHI, *Infra-red Absorption Spectroscopy* (Practical), Holden-Day Inc., San Francisco 1962.

⁵ K. G. ALLUM, J. A. CREIGHTON, J. H. S. GREEN, G. J. MINKOFF and L. J. S. PRINCE, *Spectrochim. Acta* 27 A (1968) 927.

⁶ A. MIYAKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3040.

⁷ SAN ICHIRO MIZUSHIMA, *Structure of Materials and Internal Rotation*, Academic Press, New York 1954.

⁸ F. BENTLEY, L. D. SMITHSON and A. L. ROZEK, *Infra-red Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm⁻¹*, Interscience Publishers, New York 1968.

⁹ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2nd Edition, Methuen & Co., London 1958.

Among the C-H stretchings of compound [II] only the 2915 cm^{-1} band is sharp and distinct. The CH deformations between 1400 and 1470 cm^{-1} are unresolved. However, $\text{CH}_3(-\text{S})$ symmetric deformation is clearly present at 1320 cm^{-1} as are the $\text{CH}_3(-\text{S})$ rocking vibrations at 1065 and 954 cm^{-1} . The absorptions at 1290 and 1228 cm^{-1} correspond to the CH_2 twisting and wagging modes. The weak band at 1295 cm^{-1} may be an overlap of a CH_2-S stretching mode.⁵ The band at 968 cm^{-1} , absent from the spectrum of [I], is the CH_3-C rock. The bands at 900 and 918 cm^{-1} spaced by less than 20 cm^{-1} are the CH_2 rocking (*gauche*). These frequencies are higher than the corresponding frequencies in the alcohol, because of the replacement of the hydrogen of the hydroxyl group by an acetyl group. For example, the CH_2 rocking vibrations (*gauche*) in 2-methoxyethanol and 1,2-dimethoxyethane occur at 891, 873 cm^{-1} and 938,

925 cm^{-1} respectively.⁶ The CH_2 rocking modes (*trans*) are at 842 and 942 cm^{-1} separated by 100 cm^{-1} as is the case for several 1,2-disubstituted ethanes.^{6,7} The latter absorption may be also the CH_3-C rocking (*gauche*) around the C-O axis.

Finally as in [I] CH_3-S stretching gives rise to the absorptions at 720 and 698 cm^{-1} , the CH_2-S to those at 635 and 660 cm^{-1} . A skeletal bending mode is located at 469 cm^{-1} and a weak absorption is present at 410 cm^{-1} .

The relative intensities of the absorption bands of methylthio-2-ethylacetate discussed above are as follows: 2950 m, br; 2915 s; 2830 w; 1739 v.s; 1425 m with shoulders at 1435, 1448, 1455, 1465, and 1405; 1378 s; 1360 s; 1320 w; 1295 s; 1290 sh; 1240 v.s; 1228 v.s; 1065 s; 1029 v.s; 968 w; 954 w; 942 w; 918 w; 900 w; 842 w; 720 w; 698 w; 668 w; 660 w; 635 wh; 627 m; 602 m; 671 m; 410 w.

Table 1. Infrared spectra (4000-400) of methylthio-ethanol and methylthio-propanols

Frequencies (cm^{-1})				Motions
(I)	(III)	(IV)	(V)	
3370 v.s br	3320-3380 v.s	3360-420 v.s	3380-3400 v.s	OH stretching
2945 sh	2935 sh	2960 s	2965 v.s	CH symmetric and asymmetric stretching
2910 v.s	2910 v.s	2918 v.s	2915 v.s	
2865	2870 s	2865 s	2870 sh	CH deformation asymmetric and symmetric
1630 w.br	1630 w.br	1630 w.br	2830 sh	
1460 sh	1462 sh	1455 sh	1632 m br	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C-S overlap ⁵
1420 v.s	1432-20 v.s	1445	1447 sh	
1400		1445 v.s	1432 sh	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C-S overlap ⁵
		1435 v.s	1422 v.s	
		1389 w	1386 sh	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C-S overlap ⁵
		1425	1404 sh	
		1372 m	1367 m	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C-S overlap ⁵
			1342 w	
1318 w	1342 w	1316 w	1342 w	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C-S overlap ⁵
1283 s	1315 w	1289 w	1315 w	
	1291 w	1257 sh	1265 w	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C-S overlap ⁵
		1250 m		
1222	1259 s	1242 sh	1238 m	CH_2 wag <i>trans</i> ⁵
	1212 w	1198 s		OH deformation ²
1160	1145 m	1105 s	1190 m	
		1076	1120 v.s	C-O stretching CH_3-S rock ⁵
			1062 v.s	
1055 sh			1040 s	OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
1038 v.s	1045 v.s br	1020 v.s br		OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
1010 sh				
952	955 m	971	955 m	OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
		952 s	929 v.s	
935		922 m		OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
830	886 s	889 w		
810		871 w	861 s	OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
767			820 sh	
			810 s	OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
			761 m	
		728 w	746 w	—CH out of plane bending
718 sh				OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
697 w	690 w	701 m	697 m	
668				OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
648	646 w			
471 w	494 w	482 w	469 m	—CH out of plane bending
395 w				OH deformation C-C stretching C-O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock

Methylthio-propanols [III], [IV], [V]

The observed IR absorptions of methylthio-3-propanol-1 [III], methylthio-2-propanol-1 [IV] and methylthio-1-propanol-2 [V] are listed in Table 1. The IR absorption of compound [V] occurring between 1635 and 705 cm^{-1} was given by MARVEL and WEIL¹⁰ but not studied.

In the region 4000–1400 cm^{-1} , the three alcohols show the common OH and CH stretchings and deformations. The $\text{CH}_3(-\text{S})$ symmetric deformation is located at 1316–15 cm^{-1} . The $\text{CH}_3(-\text{C})$ symmetric deformation in [IV] and [V] is at 1372 and 1367 cm^{-1} respectively. The C–O stretching in the secondary alcohol is at 1119 cm^{-1} , in the α branched primary alcohol at 1025 at 1025–1015 cm^{-1} and in the straight chain alcohol at 1045 cm^{-1} .⁴ The $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformations and the C–O stretchings could be very useful in distinguishing the three isomers. The absence of the weak CH_2 wagging vibration at 1342 cm^{-1} in compound [IV] is an additional proof of its structure since it is known that this band does not appear when the CH_2 is attached to a hydroxy group or a halogen atom.¹¹ The absorptions at 1145, 1198, 1190, and 1060 cm^{-1} assigned to the OH bendings (Table 1) disappear completely upon esterification. Their disappearance is a strong proof of their first assignment. The CH_2 twisting and waggings are located as expected between 1340 and 1200 cm^{-1} . The $\text{CH}_3(-\text{S})$ rocking is clearly present at about 950 cm^{-1} while $\text{CH}_3(-\text{C})$ rocking in compounds [IV] and [V] is probably at 972 and 929 cm^{-1} , respectively.¹² The bands in the region 900–750 cm^{-1} are due to the CH_2 rocking and could be assigned as follows: Compound [IV], 922 (CH_2 *trans*), 889 and 871 (CH_2 *gauche*); Compound [V]: 861 and 761 (CH_2 *trans*), 820 and 810 (CH_2 *gauche*). In addition the three alcohols show broad bands between 800 and 400 cm^{-1} with a maximum at 650–600 cm^{-1} . These bands arise from the out of plane OH deformations.

Methylthio-1-methyl-2-ethylacetate [VI]

The infra-red absorption of this compound is as follows: 2960 s, 2920 m, 2870 w, 2830 w, 1735 v.s., 1435–25 w.br with shoulders at 1455, 1448 and 1405 cm^{-1} , 1369 v.s., 1317 w, 1235 v.s, br (C–O antisymmetric stretching), 1126 s, 1042 v.s., 1012 m (C–O symmetric stretching), 953 s, 900 m.br, 865 (w), 848 (w), 765–755 w (doublet), 699 w, 625 m, 605 m (characteristic of the acetate group), 479 w.

¹⁰ C.S. MARVEL and E.D. WEIL, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1964) 66.

¹¹ J.J. MANNION and T.S. WANG, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 990.

¹² N. Sheppard and D.M. SIMPSON, *Quart. Rev.* 7 (1953) 19.

¹³ BEILSTEIN, 1/II, p. 524.

Methylthio-2-propylacetate [VII]

The infra-red spectrum of this compound is as follows: 2965 v.s., 2918 v.s., 2870 sh, 2838 sh, 2720 w, 1739 v.s., 1440 s.br, 1382 s, 1368 s, 1360 sh, 1315 sh, 1270 sh, 1229 v.s br, 1135 sh, 1105 m, 1028 s, 970 m, 952 m, 905 w, 845 sh, 828 m, 725 w with shoulders at 720, 698 w, 632 m, 599 s, 500 w, 465 m.

Compounds [VI] and [VII] show the characteristic absorptions of the acetate group and one can easily recognize the $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation and rocking and the C–S stretchings. The weak absorptions at 725 cm^{-1} of the acetate [VII] and at 728 cm^{-1} in its corresponding alcohol [IV] and at 746 cm^{-1} in [V] are probably the $-\text{CH}-$ out of plane bending vibrations.

Starting Materials and Procedures

The IR spectra were recorded using a Perkin Elmer spectrophotometer model 521. The materials were examined as liquid capillary films and 0.025 or 0.050 mm mulls (Abbreviations: v.s = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, v.w = very weak, sh = shoulder, br = broad).

The synthesis of compounds [III], [IV], and [V] was described in ¹. Methylthio-2-ethanol [I] was obtained by reacting ethylene oxide with CH_3SNa .^{10,13} Methylthio-2-ethylacetate [II], methylthio-methyl-2-ethylacetate [VI] and methylthio-2-propyl-acetate [VII] were obtained by the addition of CH_3SH to the corresponding freshly distilled enol-acetate at 0 to 5°C. The reaction was catalyzed by a UV light. The GLC analysis (Perkin Elmer F-7) showed that the esters obtained by acetylation of the corresponding alcohols [I], [IV], and [V] were identical to those obtained by direct addition of the mercaptan to the enol-acetates. The details of the additions to the enol-acetates will be given in a later paper. All compounds were examined by GLC on two different columns and gave a single peak. The measured physical constants of compounds [I], [II], [VI], and [VII] are given in Table 2.

Table 2. Physical properties of compounds [I], [VI], and [VII]

Compounds	b. p., °C/mm Hg	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
[I]	68.5 to 69.5/17	1.4908 ²⁴	1.061 ²¹
[II]	64/11	1.4601 ²⁴	1.058 ²²
[VI]	64.5 to 65/10	1.4535 ²⁴	1.010 ²³
[VII]	70 to 72/15	1.4691 ²⁰	–

Acknowledgements. The authors thank C. GHIRARDI for the synthesis of compound [VII] and C. ZANESCO for recording some of the spectra.

KAMEL S. BOUSTANY* and ANDRÉ JACOT-GUILLARMOUD
Department of Chemistry, Neuchâtel University (Switzerland)

* Present address: Monsanto Company, Organic Chemicals Division, Rubber Chemicals Research Laboratory, Nitro (West Virginia) 25143.

Dosage spécifique par absorption atomique du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges*

Summary

We discuss the specific determination of potassium, rubidium and cesium in mixtures of their salts by atomic absorption spectrophotometry. This method allows the fast and easy determination of cesium with a precision better than 5%, rubidium 2% and potassium 2,5% by use of appropriate buffers.

Le dosage du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges au moyen des méthodes gravimétriques ou colorimétriques est lent et très délicat¹. Dans le but d'établir les isothermes de solubilité de systèmes comprenant des sels de ces trois éléments², nous avons entrepris une étude de leurs dosages par absorption atomique. Cette technique, moyennant l'utilisation de tampons adéquats, permet une détermination quantitative, spécifique et précise de ces trois alcalins.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre Perkin-Elmer 303; comme source monochromatique nous avons employé une lampe à décharge Osram de l'élément à doser (220 V et 500 mA). Les échantillons sont analysés dans une flamme air-acétylène, riche en acétylène, avec les raies de résonances suivantes: K 7665 Å, Rb 7800 Å, Cs 8521 Å. L'air est fourni par un compresseur et l'acétylène est de qualité «extra pur» (Carba). Les solutions pour nos essais sont préparées avec de l'eau désionisée et des sels Merck «ultra pur». Le chlorure de césium a une teneur en rubidium inférieure à 10⁻³%, et le chlorure de rubidium contient moins de 5 · 10⁻²% de césium.

Tout le travail ayant été effectué avec des chlorures, nous ne spécifierons plus l'anion par la suite. Remarquons que, d'une façon générale, l'influence des anions est très faible en absorption atomique des métaux alcalins. Les seules interférences importantes lors du dosage de ces éléments sont du type ionique. Leur principe physique a été discuté par plusieurs auteurs³ dans le cadre de l'absorption atomique ou de l'émission de flamme. En conclusion de ces études, il est montré que si la concentration de l'élément interférant est assez grande, le signal atteint un palier qui est indépendant du potentiel de l'élément interférant. Autrement dit, par adjonction de grandes quantités d'un autre élément à faible potentiel d'ionisation, pratiquement tout l'élément à analyser sera sous forme atomique. Cela se traduira par un signal d'ab-

sorption agrandi et indépendant de la composition de l'échantillon.

Résultats

Nous avons tout d'abord étudié l'influence du potassium et du rubidium sur le dosage du césium. La figure 1 montre qu'en l'absence de potassium et de rubidium, l'intensité du signal d'absorption du césium est faible en raison de la très forte ionisation (> 90%) de cet élément dans la flamme. Par adjonction de potassium ou de rubidium, l'intensité du signal augmente considérablement pour atteindre un palier lorsque pratiquement tout le césium se trouve sous forme atomique. Les efficacités tampon du potassium et du rubidium sont comparables lorsque les compositions sont exprimées en ppm. Mais lorsque ces dernières sont exprimées en at-g de métal alcalin le palier est plus rapidement atteint avec le rubidium, conformément au potentiel d'ionisation plus faible de cet élément.

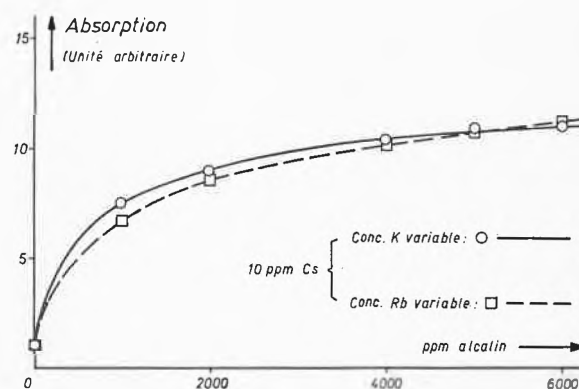


Figure 1

Nous avons ensuite étudié l'influence du potassium sur une solution tamponnée avec 5000 ppm de rubidium et vice versa. Aux erreurs d'analyse près, les courbes des deux séries d'essais (figure 2) sont confondues. En raison de la faible pente au voisinage de 5000 ppm, nous préconisons de tamponner les solutions pour le dosage du césium par l'adjonction de 5000 ppm de chacun des deux autres métaux alcalins. La pente de cette courbe laisse prévoir qu'en présence de ce tampon, les interférences ioniques seront inférieures à 1,3% par 1000 ppm de potassium ou de rubidium accompagnant le césium dans l'échantillon à analyser. Dans ces conditions, les courbes d'étalonnage sont pratiquement linéaires pour des concentrations jusqu'à 20 ppm de césium. Pour une solution contenant 10 ppm de césium, l'incertitude sur la valeur moyenne de 6 mesures est de 5% pour un intervalle de

* Reçu le 20 novembre 1968.

¹ a) F. M. PEREL'MAN, *Rubidium and Cesium*, Pergamon Press, Oxford 1965; b) TADASHI HARA, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 37 (1959) 112, 139; c) TADASHI HARA et MASOYOSHI ISHIBASHI, *ibid.* 37 (1959) 185.

² A. MERBACH et J. GONELLA, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) fasc. 1.

³ a) W. SLAVIN, D. J. TRENT et S. SPRAQUE, *Atomic Absorption Newsletter* 4 (1965) 180; b) C. T. J. ALKEMADE, Thèse, Université d'Utrecht, 1954; c) G. E. JANAUER, F. R. SMITH et J. MANGAB, *Atom Absorption Newsletter* 6 (1967) 3.

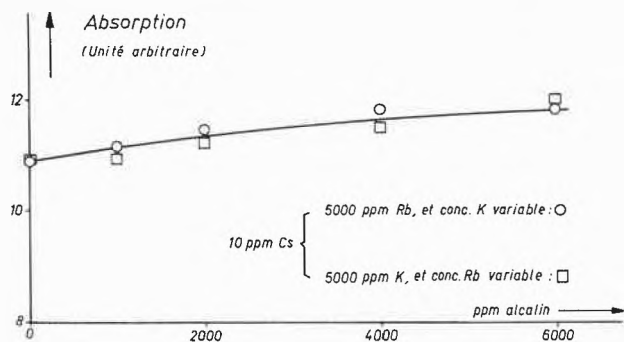


Figure 2

confiance de 95%. La moins bonne précision du dosage du césium par rapport à celui des autres métaux alcalins provient essentiellement de la faible sensibilité du photomultiplicateur dans le proche infra-rouge.

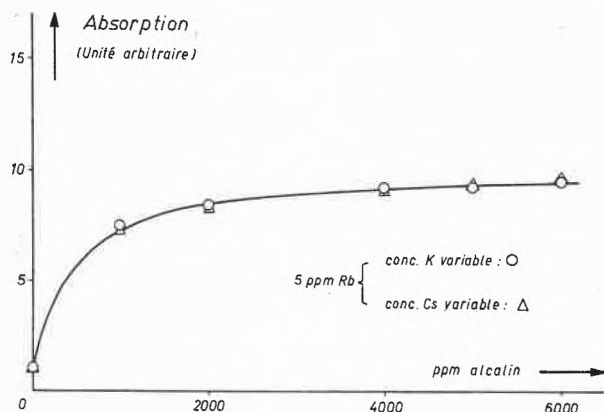


Figure 3

Lors de l'étude du dosage du rubidium, nous avons procédé selon le même plan que pour le césium. La figure 3 est très semblable à la figure 1, cependant on voit que dans les mêmes conditions le rubidium est moins ionisé que le césium, comme le laisse prévoir la séquence des potentiels d'ionisation K 4, 32 eV; Rb 4, 16 eV; Cs 3, 87 eV). D'après ces résultats et par analogie avec le cas du césium, nous préconisons de tamponner les solutions avec 5000 ppm de potassium et 5000 ppm de césium. Avec ce tampon les interférences ioniques créées par 1000 ppm de potassium ou de césium seront inférieures à 0,5% (voir figure 4). Le domaine de travail idéal s'étend de 2 à 10 ppm et pour une solution contenant 5 ppm de rubidium nous obtenons une incertitude de 2%. Cette précision, meilleure que dans le dosage du césium, s'explique par une très bonne stabilité de la lampe au rubidium et une longueur d'onde plus appropriée au photomultiplicateur.

Pour le potassium nous nous sommes limités à l'étude de l'influence du césium. L'étude de l'influence du rubidium n'a pu être effectuée en raison de la quantité relativement grande ($5 \cdot 10^{-2}\%$) de potassium contenue dans le chlorure de rubidium. La figure 5 montre que le potas-

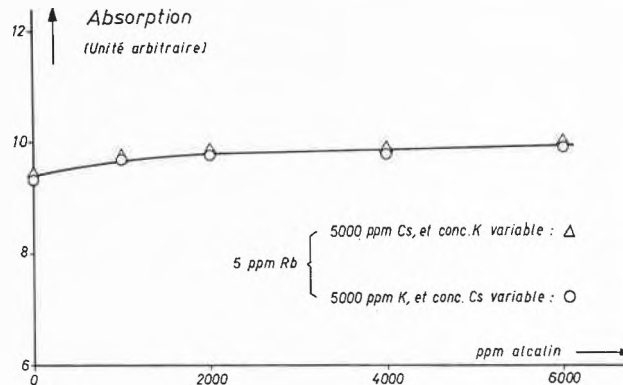


Figure 4

sium est le métal alcalin le moins ionisé et que le palier s'établit à partir de 3000 ppm de césium déjà. L'allure de la courbe s'explique par le fait que le césium est un bon tampon et que le potentiel d'ionisation du potassium est relativement élevé. Nous proposons donc de travailler dans le domaine de 0,5 à 4 ppm de potassium en tamponnant avec 5000 ppm de césium uniquement. Pour une concentration de 2 ppm, la précision du dosage est de 2,5%.

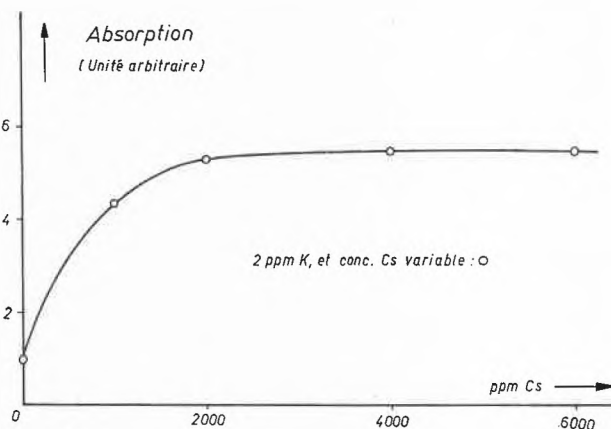


Figure 5

Même pour les solutions concentrées en métaux alcalins nous jugeons préférable d'utiliser les raies de résonance les plus sensibles, et cela malgré les dilutions supplémentaires nécessaires. Pour qu'un tampon soit efficace, il faut en effet que le rapport de la quantité de tampon à la quantité d'élément à doser soit le plus grand possible. Une concentration de tampon supérieure à 10000 ppm n'entre pas en ligne de compte en raison de l'encrassement du brûleur.

Nous remercions vivement le Professeur R. WOODTLI d'avoir mis à notre disposition le spectromètre Perkin-Elmer 303 de l'Institut de Minéralogie.

Ce travail bénéficie de l'aide du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

A. MERBACH et J. GONELLA *

Institut de chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne (Suisse)

* Extrait de la thèse de J. GONELLA, Lausanne 1968.

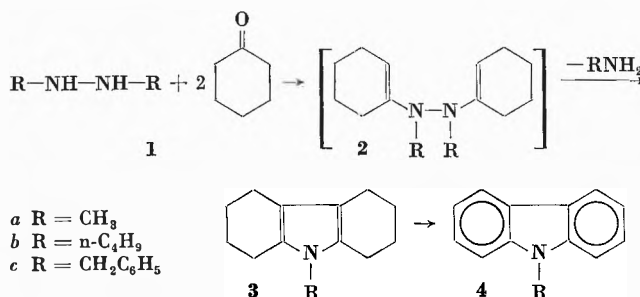
Über *N,N'*-Dialkyl-enhydrazine*

Summary

N,N'-Dialkylhydrazines and cyclohexanone give under the conditions of the enamine preparation octahydrocarbazoles in a Fischer-analogous cyclisation reaction. Dimedone gives the enhydrazine **5a** which forms **6** with cyclohexanone. All the products are dehydrogenated by chloranil.

Enhydrazine werden als Zwischenstufe der Fischer-schen Indolsynthese angesehen, bei der sie durch eine Claisen-Cope-Umlagerung¹ mit nachfolgendem Ringschluß unter Abspaltung eines Amins das Indol bilden, sie sind aber nur ausnahmsweise² näher untersucht worden.

Beim Versuch, aus *N,N'*-Dimethylhydrazin **1a**³ und Cyclohexanon in siedendem Benzol ohne Zusatz eines sauren Katalysators das Bis-enhydrazin **2a** zu gewinnen, erhält man sofort in einem zur Fischer-Synthese analogen Reaktionsverlauf das *N*-Methyl-octahydrocarbazol **3a**⁴ in guter Ausbeute, das zur weiteren Charakterisierung mit Chloranil zum *N*-Methyl-carbazol **4a**⁵ dehydriert wird⁶.



Mit *N,N'*-Di-*n*-butylhydrazin **1b**⁷ oder *N,N'*-Dibenzylhydrazin **1c**⁸ tritt die Enhydrazinbildung nicht spontan ein. Nach Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure erhält man aber in zunächst noch mäßiger Ausbeute die öligen *N*-Alkyloctahydrocarbazole **3b** und **3c**, die wie oben zu den kristallinen Carbazolen **4b**⁹ und **4c**^{9, 10} dehydriert werden.

Mit Dimedon bildet **1a** ein stabiles Mono-enhydrazin **5a**, das sich gut als *N*-Acetylverbindung **5b** charakterisieren läßt.

* Eingegangen am 29. November 1968.

¹ R. B. CARLIN und E. E. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* **70** (1948) 3421, siehe auch B. ROBINSON, *Chem. Rev.* **63** (1963) 376.

² G. ZINNER, W. KLIEGEL, W. RITTER und H. BÖHLKE, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1678.

³ H. H. HATT, *Org. Syntheses, Coll.* **2** (1950) 208.

⁴ S. G. P. PLANT, *J. Chem. Soc. [London]* **1930**, 1595.

⁵ C. GRAEBE und B. V. ADLERSKRON, *Liebigs Ann. Chem.* **202** (1880) 23.

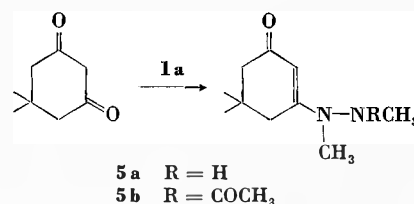
⁶ B. M. BARCLAY und N. CAMPBELL, *J. Chem. Soc. [London]* **1945**, 530.

⁷ R. OHME und H. PREUSCHHOF, *Liebigs Ann. Chem.* **713** (1968) 74.

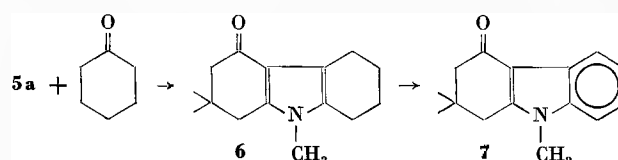
⁸ A. F. BICKEL und W. A. WATERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **69** (1950) 312.

⁹ B. LEVY, *Mh. Chem.* **33** (1912) 177; *Chem. Zbl.* **1912**, I, 1722.

¹⁰ Leopold Casella & Co., *DRP* 224951; *Chem. Zbl.* **1910**, II, 699.



5a ließ sich nicht mit einem weiteren Mol Dimedon umsetzen, jedoch gelingt mit Cyclohexanon bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure die Reaktion zu 2,2,9-Trimethyl-2,3,5,6,7,8-hexahydrocarbazol-4(1H)-on **6**, das glatt zu 2,2,9-Trimethyl-2,3-dihydrocarbazol-4(1H)-on **7** dehydriert werden kann.



Versuche

N-Methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrocarbazol **3a**

2,0 g Cyclohexanon und 0,75 g *N,N'*-Dimethylhydrazin wurden mit 15 ml Benzol 2 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte im Vakuum ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol: 1,5 g **3a** (79% der Theorie), Schmp. 93°C.

Acetyl-enhydrazin **5b**

1,9 g Dimedon und 1,0 g **1a** wurden mit 10 ml Benzol 3 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Durch Anreiben des Rückstandes mit Äther erhielt man 1,6 g **5a** (75% der Theorie). Übergießen mit Acetanhydrid ergab die aus Benzol gut kristallisierende Acetylverbindung **5b**, Schmp. 136–137°C.

Analyse: C₁₂H₂₀N₂O₂ (MG: 224,3). Ber.: C 64,26, H 8,99, N 12,49; gef.: C 64,24, H 8,78, N 12,54.

IR-Spektrum: >NAc 1690; -CO-CH=CH- 1650, 1590 cm⁻¹ (KBr). UV-Spektrum: λ_{max} 286,5 nm, ε = 25 600 (CH₃OH).

2,2,9-Trimethyl-2,3-dihydrocarbazol-4(1H)-on **7**

1,04 g **5a** und 0,60 g Cyclohexanon wurden mit 1,0 g *p*-Toluolsulfonsäure und 10 ml Benzol 2 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther und Wasser wurde der Rückstand mit Benzol/10% Essigester an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 325 mg öliges **6** (25% der Theorie).

IR-Spektrum: -CO- 1660 cm⁻¹ (CCl₄). NMR-Spektrum: (H₃C)₂C s δ 1,07 (6H); -CH₂- 6,7 m 1,73 (4H); -CH₂-CO s 2,06 (2H); -CH₂- 1 s 2,48 (2H); -CH₂- 5,8 m um 2,5 (4H); H₃C-N< s 3,35 ppm (3H) (CCl₄).

162 mg **6** wurden mit 350 mg Chloranil 1 Stunde in 7,5 ml Xylol gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther und Natronlauge wurde der Rückstand aus CCl₄ kristallisiert: 107 mg **7** (68% der Theorie), Schmp. 137–138°C.

Analyse: C₁₅H₁₇NO (MG: 227,3). Ber.: C 79,26, H 7,54, N 6,16; gef.: C 79,23, H 7,27, N 6,15.

IR-Spektrum: -CO- 1640 cm⁻¹ (KBr). UV-Spektrum: λ_{max} 302, 266, 245, 214 nm, ε = 12 600, 11 400, 17 900, 27 100 (CH₃OH).

WOLFGANG SUCROW

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin (BRD)

Photolyse und Acidolyse von 2,3-Diaza-bicyclo[3,2,0]hepten-Derivaten^{*,1}

Summary

The bridgehead substituted 2,3-diaza-bicyclo[3,2,0]heptene-derivatives **7** and **21** are synthesized. The photolysis to the bicyclo[2,1,0]pentane **6a** and the acid catalyzed isomerization to the dihydrodiazepines **12a** and **22** are described. The activation energy for the transformation **6a** → **9a** has been determined to be roughly 29 kcal/mole.

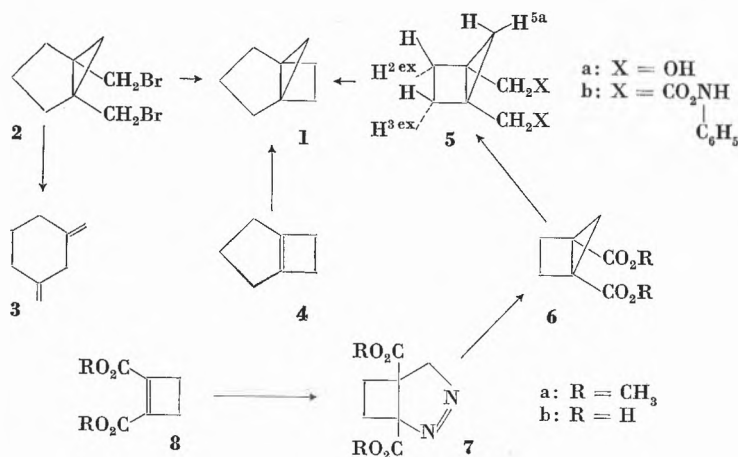
Tricyclo[3,2,1,0^{1,5}]octan **1** ist wegen der ungewöhnlichen Winkelverhältnisse einer der attraktivsten, noch unbekanntenen «Propellan»-Kohlenwasserstoffe². Durch Vierringbildung in 1,5-disubstituierten Bicyclo[3,1,0]hexan-Derivaten **2** bzw. durch Aufbau eines Fünfringes in 1,4-disubstituierten Bicyclo[2,1,0]pentan-Verbindungen **5** haben wir die Synthese von **1** angestrebt. Bislang ohne Erfolg^{**}. Alle unsere Bemühungen, Dihalogenide des Typs **2** zu **1** zu zyklisieren, haben immer nur 1,3-bis-Methylen-cyclohexan erbracht⁴. Über zwei Teilaspekte der Route **5** → **1**, die Synthese der zweifach brückenkopfsubstituierten Vorstufen **6** durch Photolyse der Δ -1-Pyrazoline **7** und über die säurekatalysierte Um-

lagerung dieser Pyrazoline zu 4,5-Dihydro-1H-1,2-diazepinen sei kurz berichtet.

Die hochgespannte, elektronenarme C=C-Doppelbindung im Cyclobutendicarbonsäure-(1,2)-dimethylester **8a**⁵ addiert glatt Diazomethan zum Δ -1-Pyrazolin **7a**⁶. Dessen Struktur ist durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 1), insbesondere die 6,45- μ -IR-Bande⁷, das AB-Quartett mit der sehr großen Kopplungskonstanten $J = 19,0$ Hz⁸ sowie den $n\text{-}\pi^*$ -Übergang bei 322 nm ($\epsilon = 240$)⁹ ausreichend charakterisiert.

Die Photolyse von **7a** unter Standardbedingungen (direkte Anregung mit Licht der Wellenlänge > 300 nm) erbringt in etwa 50% Ausbeute den bicyklischen Diester **6a** als farbloses Öl¹⁰. Dessen Reindarstellung erfolgt vorteilhaft über die Dicarbonsäure **6b**, die sich gut aus Wasser umkristallisieren läßt. Reduktion mit überschüssigem LiAlH₄ liefert das Diol **5a** (X = OH). Daß in diesen Operationen das Bicyclo[2,1,0]pentan-Gerüst erhalten geblieben ist, geht überzeugend aus den NMR-Daten hervor (Tabelle 1). Zwar überlagern sich im

60-MHz-Spektrum von **6a** die Cyclopropan-signale unter dem Einfluß der Estergruppen dem AA'BB'-Spektrum der vier Methylenprotonen, im Spektrum des Diols **5a** aber sind alle Signale klar getrennt und lassen die für **5** typischen Kopplungsverhältnisse erkennen. Dabei basiert die Zuordnung des höchsten Signals ($\tau = 9,25$) zu H^{5a} auf der für dieses Proton erwarteten und in der Tat beobachteten weitreichenden Kopplung mit H^{2ex}H^{3ex} ($J = 1,5$ Hz)¹¹. Für die Nicht-äquivalenz der Methylenprotonen, sei es durch Behinderung der Rotation oder durch ein Asymmetriezentrum, sind zahlreiche Beispiele bekannt¹².



* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 5. Dezember 1968.

** Der dritte und wohl aussichtsreichste Syntheseweg, Aufbau des Cyclopropanringes durch Methylenaddition an Bicyclo[3,2,0]hept-1(5)-en **4**, bietet sich an, nachdem KIRMSE und POOK³ kürzlich **4** zugänglich gemacht haben.

Anmerkung bei der Korrektur: Ausgehend von **4** wurde jüngst das 8-Oxatricyclo[3,2,1,0^{1,5}]octan synthetisiert: K. B. WIBERG, J. E. HIATT und G. BURGMAYER, *Tetrahedron Letters* (London) 1968, 5855.

¹ Auszug aus der Dissertation von H.-D. MARTIN, Universität Freiburg im Breisgau 1968.

² J. ALTMANN, E. BABAD, J. ITZCHAKI und D. GINSBURG, *Tetrahedron Suppl.* 8 (1966) 279. G. SNATZKE und G. ZANATI, *Liebigs Ann. Chem.* 684 (1965) 62.

³ W. KIRMSE und K. H. POOK, *Angew. Chem.* 78 (1966) 603.

⁴ Diplomarbeit H.-D. MARTIN, Universität Freiburg im Breisgau 1965.

⁵ E. VOGEL, O. ROOS und K. H. DISCH, *Liebigs Ann. Chem.* 653 (1962) 55.

⁶ F. B. KIPPING und J. J. WREN, *J. Chem. Soc. (London)* 1957, 1733. H. PAUL, J. LANGE und A. KAUSMANN, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1789. R. HUISGEN, R. GRASHEY und J. SAUER, *Cycloaddition Reactions of Alkenes*, in S. PATAI, *The Chemistry of Alkenes*, Interscience Publishers, 1964, S. 739.

⁷ C. G. OVERBERGER, J. P. ANSELME und J. R. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2752.

⁸ R. C. COOKSON, T. A. CRABB, J. J. FRANKEL und J. HUDEC, *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 355. H. PRINZBACH und H.-D. MARTIN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 438.

⁹ T. V. VAN AUKEN und K. L. RINEHART, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3736.

¹⁰ M. FRANCK-NEUMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1968, 2979. T. H. KINSTLE, R. L. WELCH und R. W. EXLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3660. W. G. DAUBEN und J. R. WISEMANN, *ibid.* 89 (1967) 3545. P. G. GASSMANN und K. T. MANSFIELD, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 915.

¹¹ S. STERNHELL, *Rev. Pure Appl. Chem.* (Australia) 14 (1964) 15.

¹² L. M. JACKMAN, *Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1964, S. 99.

Tabelle 1

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)	UV ^a	NMR ^b	IR ^c	
5a			5,50 (2, S) 6,05 (2, D, 12,0) 6,62 (2, D, 12,0) 7,50 bis 8,80 (4, AA'BB') 9,00 (1, D, 4,5) 9,25 (1, D von T, D 4,5, T ^{1,5}) ^d		
6a			6,32 (6, S) 7,20 bis 7,80 (3, M) 8,10 bis 8,70 (3, M) ^e		
7a	28–30	322 (240) ^f	4,95 (1, D, 19,0) 5,15 (1, D, 19,0) 6,20 (3, S) 6,30 (3, S) 7,00 bis 8,70 (4, M) ^e	6,45	
9a			3,38 (1, M) 6,30 (7, M) 7,10 bis 8,10 (4, M) ^e	5,75 6,12	5,80
12a	163–165	250 (4100) 344 (8900) ^g	0,80 (1, D, 6,0) 2,46 (1, D, 6,0) 6,10 (3, S) 6,20 (3, S) 7,10 (4, AA'BB') ^d	3,05 5,78 6,08 6,70	3,37 5,88 6,18
13	124–125	303 (4950) 270 (11500) ^h	1,40 (1, S) 6,10 (3, S) 6,24 (3, S) 7,10 (4, AA'BB') 7,50 (3, S) ^d	5,75 5,80 6,10	6,00
19	240–250 (Zers.)		1,80 (4, breites M) 6,90 (4, S) ⁱ	2,95 3,15 6,10	3,03 5,99 6,24
20		233 ^g	7,02 (s) ^e	3,50	4,55 6,25
21	139–141	322 (290) ^f	4,60 (2, S) 6,80 bis 8,30 (4, M) ^k	3,40 6,45	4,50
22	198	239 (2500) 328 (5600) ^f	— 1,00 (1, breit) 2,96 (1, S) 7,26 (4, AA'BB') ^l	3,07 3,33 6,09 6,58	3,25 4,55 6,22

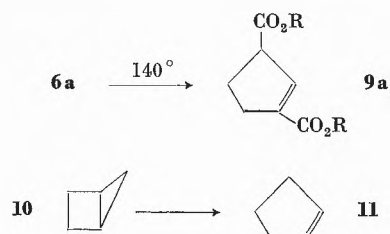
^a λ_{max} (nm; ϵ)^b τ -Werte, in Klammern: Protonenzahl, Multiplizität, Kopplungskonstante^c die wichtigsten Banden in μ ^d in CDCl₃^e in CCl₄^f in Äther^g in Methanol^h in Äthanolⁱ in Trifluoressigsäure^k in Pyridin^l in DMSO-*d*₆

Schon oberhalb 140° isomerisiert sich **6a** weitgehend einheitlich zu dem Cyclopentendicarbonsäuredimethylester **9a**, dessen Konstitution durch die NMR- und IR-Daten sowie durch die Elementaranalyse belegt ist. Aus den bei 140,5, 150,5 und 164,2°C NMR-spektrometrisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung **6a** → **9a** errechnet sich eine Aktivierungsenergie (E_a) von etwa 29 kcal/Mol ($k_0 = 10^{12}$). Verglichen mit den für den Grundkohlenwasserstoff **10** bei der Umwandlung **10** → **11** in der Gasphase ermittelten Werten

($E_a = 45,6$ kcal/Mol, $k_0 = 10^{14,1}$)¹³ ergibt sich eine Verminderung der für die Spaltung der C¹–C⁴-Bindung notwendigen Aktivierungsenergie um etwa 8 kcal/Mol pro Estergruppe*.

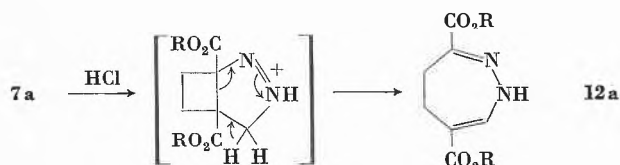
* Aus Pyrolysestudien mit Cyclobutanaldehyd und Cyclobutyl-äthylketon wurde für die C¹–CO-Resonanzstabilisierung ein Wert von mindestens etwa 4 kcal/Mol abgeschätzt^{14a}. Dieser Wert ist für die C¹–CO₂CH₃-Stabilisierung sicherlich ein Minimalwert^{14b}.

¹³ C. STEEL, R. ZAND, P. HURWITZ und S. G. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 679. M. L. HALBERSTADT und J. P. CHESTICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2688.



Diese verminderte thermische Stabilität und die sterische Hinderung durch die Substituenten an den Brückenkopffatomen lassen auch verstehen, daß **6a** im Gegensatz zu **10**¹⁵ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester kein Addukt bildet.

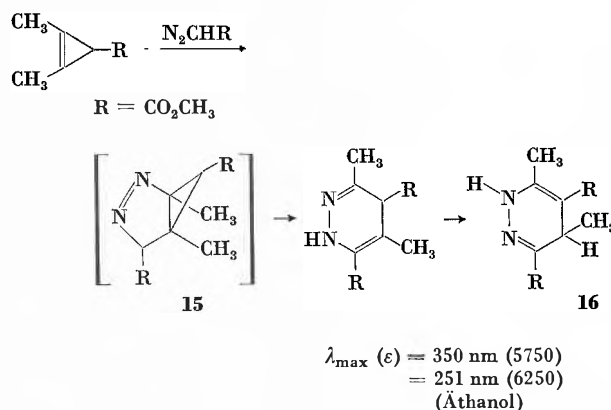
Die durch die Estergruppen aktivierte Bindung C¹-C⁵ im Pyrazolin **7a** wird bei der Einwirkung von HCl-Gas in aprotischem Milieu sehr leicht gelöst; unter Wasserstoffverschiebung fällt praktisch quantitativ das Dihydrodiazepin **12a** an¹⁶.



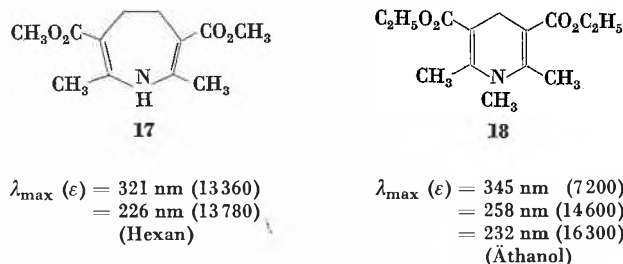
Die für den Strukturbeweis wichtigen Daten sind in Tabelle I zusammengestellt. Im Einklang mit der dort gegebenen Zuordnung der NMR-Signale fehlt das 0,8- τ -Signal im Spektrum einer in CDCl₃-Lösung mit D₂O behandelten Probe, gleichzeitig fällt das 2,46- τ -Dublett zu einem Singulett zusammen. Und daß bei der säurekatalysierten Isomerisierung keine komplexen Wasserstoffwanderungen beteiligt sind, läßt sich aus dem Befund ersehen, daß bei Einsatz von CD₂N₂ im Spektrum des aus dem entsprechenden Pyrazolin gewonnenen Dihydrodiazepins lediglich das olefinische Signal ($\tau = 2,46$) fehlt, womit das NH-Signal zu einem breiten Singulett wird. Zusätzlich gestützt wird die Struktur **12a** durch die Elektronenspektren von **12a**, des N-Acetyl-Derivates **13** und des mit KOH erzeugten Anions **14**.

Als Modell für das chromophore System in **12a** kann das sehr ähnlich substituierte Dihydropyridazin **16**

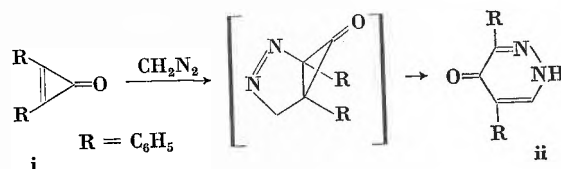
dienen, das wir in anderem Zusammenhang¹⁷ aus Dimethylcyclopropencarbonsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester gewonnen haben. Hier lagert sich das intermediäre Δ -1-Pyrazolin **15** schon unter den Bedingungen der Umsetzung um*.



Auch die UV-Kurvenzüge des Dihydroazepins **17**¹⁹ und des Dihydropyridins **18**²⁰ mit jeweils Alkoxy-carbonylresten an den Enden des Azapentadiensystems weisen auf die strukturelle Verwandtschaft mit **12a** hin.



* Für diese ausgeprägte Umlagerungstendenz der Diaza-bicyclo-[3.1.0]hexene bietet die Literatur in der Bildung des Dihydropyridazins ii aus dem Cyclopropenon i und Diazomethan ein vergleichbares Beispiel¹⁸.



¹⁴ a) B. C. ROQUITTE und D. W. WALTERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1962) 4049. S. W. BENSON, K. W. Egger und D. M. GOLDEN, *ibid.* **87** (1965) 468. b) H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J. H. HARTENSTEIN und R. KITZING, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2201. D. J. TRECKER und R. S. FOOTE, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 3527.
¹⁵ P. G. GASSMANN und K. T. MANSFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 1517.
¹⁶ F. D. POPP und A. CATALA NOBLE, *The Chemistry of Diazepines*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 8, Academic Press, New York 1967, S. 21. J. A. MOORE, F. J. MARASCIA, R. W. MEDEIROS und R. L. WINEHOLT, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 34.

¹⁷ Dissertation U. FISCHER, Universität Freiburg im Breisgau, 1966.
¹⁸ P. T. IZZO und A. S. KENDE, *Chem. & Ind. (London)* **1964**, 839. K. B. WIBERG und W. J. BARTLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960) 6375.
¹⁹ M. ANDERSON und A. W. JOHNSON, *J. Chem. Soc. (London)* **1965**, 2411.
²⁰ P. J. BRIGNELL, U. EISNER und P. G. FARRELL, *J. Chem. Soc. (London)* **B 1966**, 1083.

Die mit der Acylierung **12a** → **13** verbundene Blauverschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 41 nm ist in der erwarteten Größenordnung. Beispielsweise wurde eine entsprechende Veränderung (45 nm) im Falle des Dihydropyridazins **16** beobachtet¹⁷.

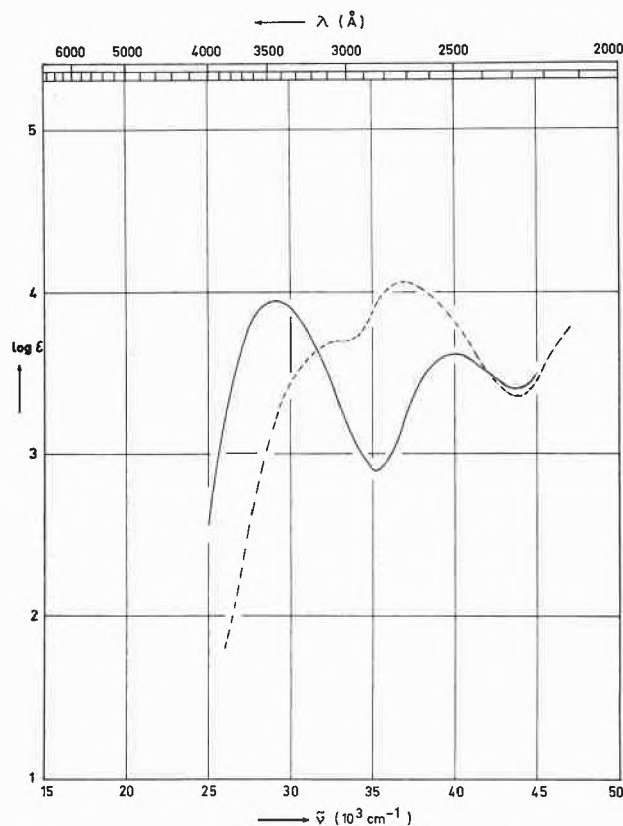
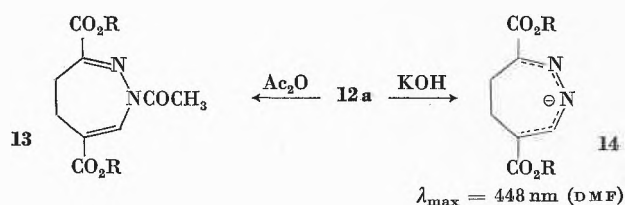
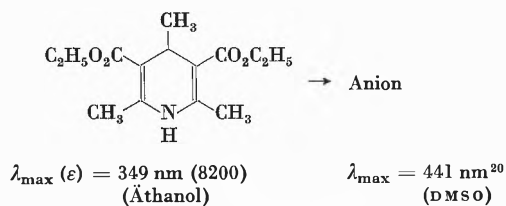


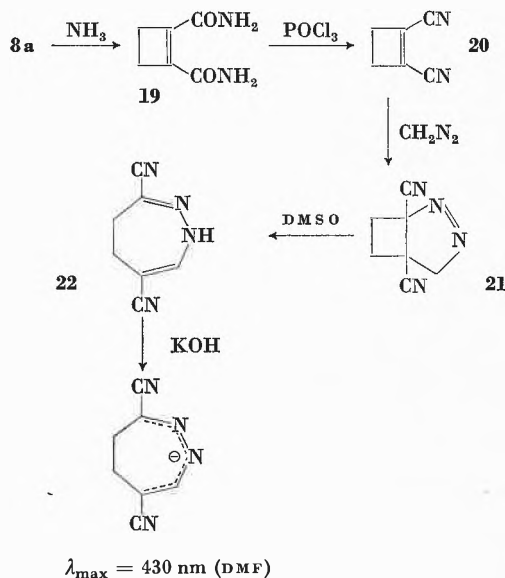
Abb.1. Elektronenspektren von **12a** (—) und **13** (---)

Auch für den sehr viel energieärmeren langwelligen Übergang im Falle des Anions **14** liefert die Literatur relevante Beispiele*.

* $(C_6H_5)_2C=CH-NH-N=C(C_6H_5)_2$ $\lambda_{max} = 368$ nm (Dioxan)
 $(C_6H_5)_2C=CH-\bar{N}-N=C(C_6H_5)_2$ $\lambda_{max} = 528$ nm (DMF)²¹



Die Isomerisierung des Diaza-bicyclo[3,2,0]hepten-Skeletts zum Dihydrodiazepin **22** läuft leichter ab in der Dicyanverbindung **21**, die wir über den Diester **8a**, das Diamid **19** und das Dinitril **20**²² hergestellt haben. Schon beim Lösen des Pyrazolins **21** in Methanol, wäßrigem Pyridin oder DMSO ist die Reaktion praktisch quantitativ.



Der Strukturbeweis für **21** und **22** folgt den bei **7** und **12** ausführlich diskutierten Kriterien.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

H. PRINZBACH* und H.-D. MARTIN**

* Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne.

** Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau (Deutschland).

²¹ R. KUHN und F. A. NEUGEBAUER, *Mh. Chem.* 94 (1963) 1.

²² J. L. GREENE, N. W. STANDISH und N. R. GRAY, *Chem. Abstr.* 66, 10637 y, S. 1015. J. L. GREENE und M. GODFREY, *ibid.* 68, 21598 v, S. 2062.

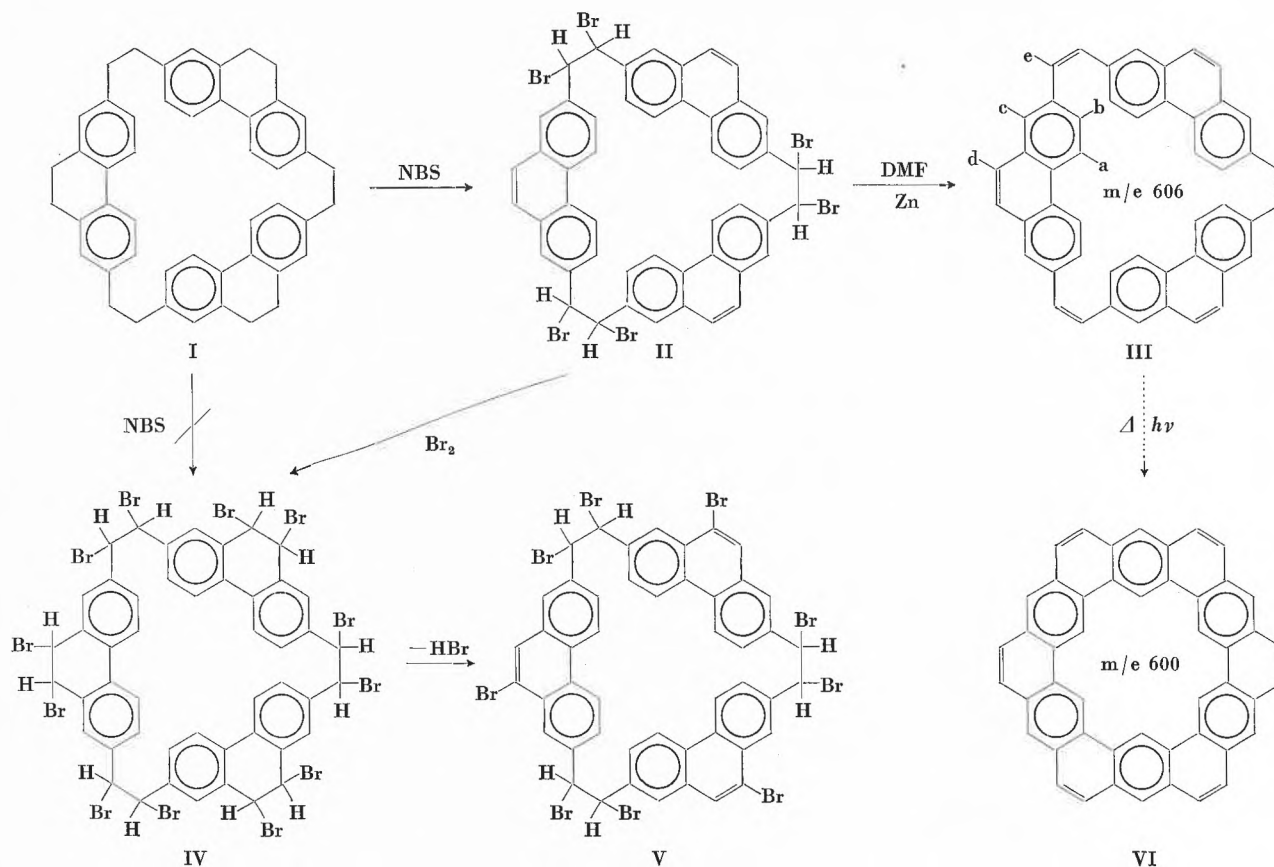
[2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien*

Summary

The action of N-bromosuccinimide on 9,10; 9',10'; 9'',10''-hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane produces hexabromo-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane by simultaneous dehydrogenation and halogenation. Dehalogenation of hexabromo-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane with zinc yields the unsaturated ring system [2.2.2](2,7)phenanthrenophane-triene. The structure of this new yellow macrocyclic system is confirmed by mass and NMR spectroscopy.

(Abspaltung von 6 H) zu [12] Coronaphen³ zu gelangen, sollte also merklich größer sein als in der Metacyclophanreihe.

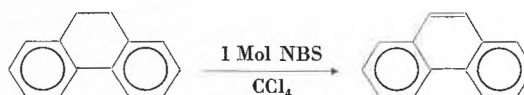
Bei der Einwirkung von etwas mehr als 12 Mol N-Brom-succinimid auf das Hexahydro-phenanthrenophan I erhielten wir nicht das Dodekabbromderivat IV, sondern eine Verbindung, welche nur sechs Bromatome ent-



Wir haben in einer vorangehenden Mitteilung¹ über die Synthese von 9,10; 9',10'; 9'',10''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)-phenanthrenophan (I) berichtet. Es stellte sich nun die Frage, ob aus diesem Makrozyklus durch analoge Reaktionen, wie wir sie in der [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophanreihe beschrieben haben², das entsprechende Phenanthrenophan-trien III erhalten werden kann. Modellbetrachtungen zeigen, daß dieses neue Ringsystem – im Gegensatz zu [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan-hexaen² – sehr wahrscheinlich in einer *all-cis*-Konfiguration fixiert ist. Die Chance, ausgehend von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien durch Cyclodehydrierung

hält. Zu der gleichen Verbindung gelangt man auch, wenn 9 Mol N-Brom-succinimid mit I reagieren. Da bekannt ist, daß N-Brom-succinimid dehydrierende Eigenschaften besitzt, lag die Annahme nahe, dem Hexabromderivat die Struktur II zuzuschreiben.

Wir haben durch Modellreaktionen zeigen können, daß 9,10-Dihydro-phenanthren bei der Einwirkung von 1 Mol N-Brom-succinimid in CCl₄ praktisch quantitativ in Phenanthren übergeht.



* Eingegangen am 20. Dezember 1968.

¹ W. JENNY und R. PAIONI, *Chimia* 22 (1968) 248.

² W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 534; K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2542.

³ R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2124; K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2542.

Diese Reaktionsweise der Dihydrophenanthreneinheiten ist für unsere Synthese des Ringsystems III entscheidend. Die Bildung des Dodekabromderivates IV würde schließlich über die Nonabromverbindung V zu isomeren Tribromderivaten von III führen. Auf einen solchen Reaktionsablauf ist vermutlich unsere Beobachtung zurückzuführen, daß unter ungünstigen Versuchsbedingungen (großer Überschuß an NBS, hohe Konzentration, lange Reaktionsdauer) leicht Überbromierungen eintreten können. Dabei scheinen sich über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus (II → IV → V) höher bromierte Produkte (z. B. V) zu bilden⁴. Die Überführung von I in reines Hexabrom-[2.2.2] (2,7)phenanthrenophan (II) erfordert wegen der Gefahr von Über- und Unterbromierungen die genaue Einhaltung optimaler Versuchsbedingungen.

Das rohe Bromierungsprodukt kann durch Filtration an einer Kieselsäule (CH₂Cl₂ als Eluiermittel) vollständig von Succinimid befreit werden. Die reine Verbindung wird bei langsamem Versetzen einer heißen, gesättigten Methylenchloridlösung mit Methanol als blaßgelbes mikrokristallines Pulver erhalten (Ausbeute 65% d. Th., Smp. 223 bis 226° u. Z.). Elementaranalyse (ber. f. C₄₈H₃₀Br₆ Br 44,14%, gef. Br 44,1%/44,6%) und NMR-Spektrum sind mit der Struktur II gut vereinbar.

Die Debromierung des Hexabrom-phenanthrenophans II wird vorteilhaft in siedendem Dimethylformamid mit Zinkstaub durchgeführt. Das Fortschreiten der Dehalogenierung ist am Auftreten einer intensiv blauen Fluoreszenz der Lösung (bei 350 nm) erkennbar. Nach sorgfältiger Filtration vom überschüssigen Zink erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein sehr feiner, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Die endgültige Abtrennung des neuen Ringsystems und seine Reinigung durch Behandlung mit Äthanol und Methylenchlorid wird in einer hochtourigen Zentrifuge durchge-

führt. Die Verbindung ist bromfrei und schmilzt bis 500° nicht. Ihre tiefgelbe Farbe schlägt oberhalb 300° nach Rot um. Auffallend ist die außergewöhnliche Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Im Massenspektrum erscheint ein intensiver Molekül-Ionenpeak bei m/e 606, so daß das Molekulargewicht dieses Ringsystems sichergestellt ist. Das Spektrum ist sehr linienarm. Der Peak bei m/e 303, welcher vom doppelt geladenen Parent-Ion stammt, ist wenig intensiv (M⁺:M⁺⁺ ≈ 18:1). Die Aufnahme des Spektrums erfordert Tiegeltemperaturen von 390°.

Die Aufnahme eines klar interpretierbaren NMR-Spektrums war wegen der Schwerlöslichkeit von III mit großen Schwierigkeiten verbunden. Das Fehlen aliphatischer Protonen geht aber aus dem NMR-Spektrum in AsCl₃ (100 MHz, TMS, CAT, 210 Durchgänge) eindeutig hervor. In diesem Spektrum sind zwei scharfe Signale gleicher Intensität bei δ 7,32 und 7,38 erkennbar, welche den d- und e-Protonen zugeordnet werden können. Eine vollständige Analyse der drei Signalkomplexe mit Schwerpunkten um δ 7,6, 8,0 und 8,7 wird erst beim Vorliegen eines noch besser aufgelösten Spektrums möglich sein.

Die massenspektrometrische Analyse der Produkte, die beim Erhitzen von III auf höhere Temperaturen durch spontane Dehydrierung entstehen, zeigt die Anwesenheit eines Molekül-Ionenpeaks bei m/e 600 (mit m/e 300 für M⁺⁺). Die Frage, ob diesem Ion tatsächlich die Struktur VI zugeordnet werden kann, ist momentan, zusammen mit der Auftrennung der durch Bestrahlung von III entstehenden Verbindungen, Gegenstand einer eingehenden Untersuchung.

Die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit werden in einer ausführlichen Publikation in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und R. PAIONI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft,
Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

⁴ Vgl. dazu die Einwirkung von NBS auf Phenanthren: Ng. BUU-HOI, *Ann. Chem.* 556 (1944) 1.