

Kurze Mitteilungen

Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure in Gegenwart von Pyridin und Chinolin*

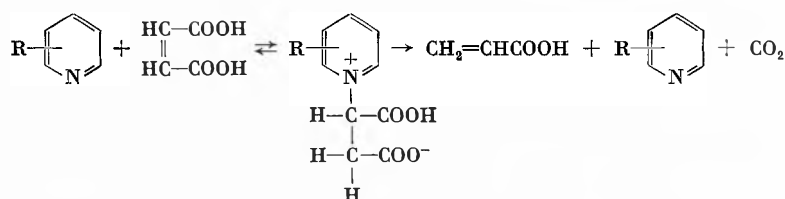
Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

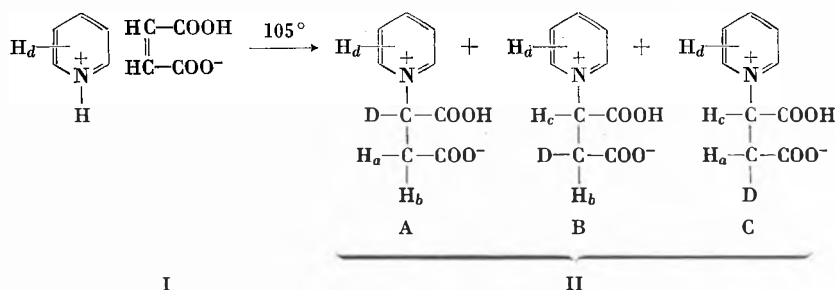
The decarboxylation of dideuterated maleic acid (DOOCCH=CHCOOD) in the presence of pyridine and quinoline was studied. The quantitative determination of the extent of deuterium incorporation in the resulting acrylic acid shows that in both cases decarboxylation occurs *via* the fragmentation of a betaine. The results conform with the assumptions made with earlier experiments.

Einleitung

Es ist bekannt, daß Maleinsäure, beim Erhitzen in Gegenwart von Pyridinbasen**, unter Abspaltung von Kohlendioxyd Acrylsäure bildet^{1, 2}. GIOVANNINI und ZWEIFEL postulierten folgenden Reaktionsmechanismus³:



Es war daher von Interesse, inwiefern die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure (DOOCCH=CHCOOD) bei gleichen Reaktionsbedingungen zu an der C=C-Doppelbindung deuterierter Acrylsäure führt.



Experimentelles

Dideutero-Maleinsäure wurde durch Hydrolyse von getrocknetem Maleinsäureanhydrid mit D₂O hergestellt.

Als Pyridinbasen wurden Pyridin und Chinolin gewählt, da bekannt ist⁴, daß die erste mit Maleinsäure unter Bildung des N-Pyridinium-Bernsteinsäurebetains reagiert, während bei der Reaktion von Chinolin mit Maleinsäure lediglich das saure Chinolinium-Maleinsäuresalz entsteht. Diese beiden Pyridinbasenaddukte wurden bei 210° pyrolysiert und die anfallende Acrylsäure als Natriumsalz isoliert.

Die Konstitutionsaufklärung der dargestellten Addukte und der durch die Pyrolyse derselben erhaltenen, deuterierten Acrylsäuren erfolgte mittels Kernresonanz- und Massenspektroskopie.

Ergebnisse und Diskussion

Erfolgt die Darstellung des deuterierten N-Pyridinium-Bernsteinsäurebetains (II) durch thermische Isomerisierung des entsprechenden, sauren Pyridinium-Maleinsäuresalzes (I) bei 105°, so erhält man ein Gemisch der drei in verschiedenen Stellungen deuterierten Betaine A, B und C:

* Eingegangen am 4. September 1969.

** Als Pyridinbasen seien allgemein tertiäre, heterozyklische Stickstoffbasen des Pyridintypus bezeichnet.

¹ Y. OGATA, K. TSUNEMITSU und R. ODA, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, *Chem. Ed.* 23 (1944) 281; zitiert in *Chem. Abstr.* 42 (1948) 6746 g.

² Y. OGATA, K. TSUNEMITSU, A. KAWAMURA und R. ODA, *ibid.* 24 (1947) 11; zitiert in *Chem. Abstr.* 42 (1948) 6753 d.

³ H. ZWEIFEL, Diss. Universität Fribourg (1969) im Druck.

Die Integration der Signale des NMR-Spektrums der verschiedenen deuterierten N-Pyridinium-Bernsteinsäurebetaine A, B und C ergibt für das Betain A (in α -Stellung zum Stickstoffatom deuteriert) einen Anteil von 30%

⁴ P. PFEIFFER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 47 (1914) 1592; vgl. auch O. LUTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 505 (1933) 307.

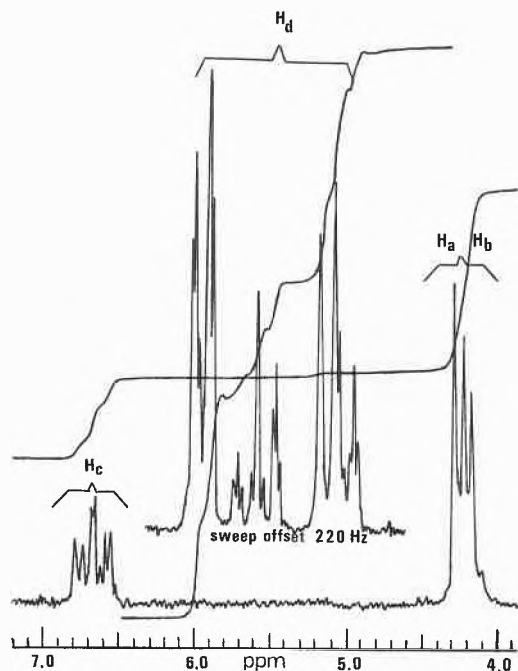


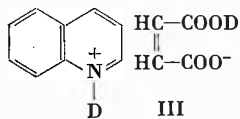
Abb.1. NMR-Spektrum des Gemisches der verschieden deuterierten Betaine A, B und C

und für die Betaine B und C (in β -Stellung zum Stickstoffatom deuteriert) einen solchen von 70%, wobei aufgrund des 60 MHz-Spektrums zwischen B und C nicht unterschieden werden kann. Da das Massenspektrum des Betaingemisches keinen deutlichen Molekül-Ionenpeak aufweist, kann man keine Aussage über ein eventuelles Vorliegen von nichtdeuteriertem, tri- und tetra-deuteriertem Betain machen. Das NMR-Spektrum der durch die Pyrolyse des Betaingemisches A, B und C erhaltenen, deuterierten Acrylsäuren konnte nicht interpretiert werden. Die Lage der verschiedenen Signale liegt jedoch in dem für die nichtdeuterierte Acrylsäure typischen Bereich von 5,40 bis 6,40 ppm (TMS als interner Standard).

Das Massenspektrum der deuterierten Acrylsäuren (Abb.2) ergibt für die verschieden deuterierten Acrylsäuren folgende Anteile: Nichtdeuterierte Acrylsäure 18,1%, monodeuterierte AS 39%, dideuterierte AS 32% und trideuterierte AS 10,9%*.

Fügt man bei der Pyrolyse zur Steigerung der Ausbeute an Acrylsäure Kupfer(II)-oxyd als Katalysator bei, erhält man eine identische Deuteriumverteilung.

Bei der Reaktion von Chinolin mit Dideutero-Maleinsäure wurde das saure Chinolinium-Maleinsäuresalz (III) isoliert:



* Diese Deuteriumverteilung bezieht sich nur auf Deuterium, das an der C=C-Doppelbindung der Acrylsäure fixiert ist, da für diese Messungen die als Natriumsalz isolierten Acrylsäuren mit verdünnter HCl freigesetzt wurden.

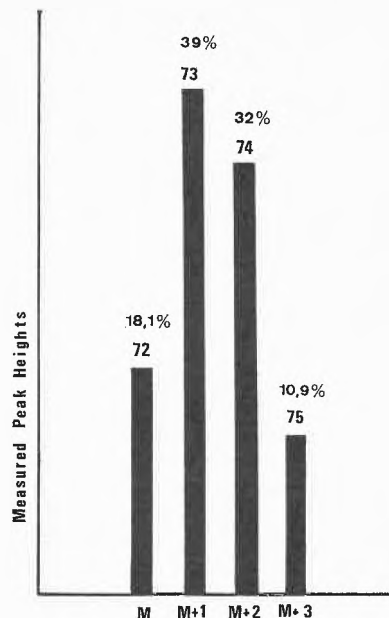


Abb.2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Betaingemisches A, B und C

Eine thermische Isomerisierung zum entsprechenden Betain war unmöglich, da dieses Salz beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt direkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd Acrylsäure bildet.

Das NMR-Spektrum der durch die Pyrolyse dieses Salzes anfallenden, deuterierten Acrylsäuren war mit demjenigen der deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Betaingemisches A, B und C, identisch. Das Massenspektrum der deuterierten Acryl-

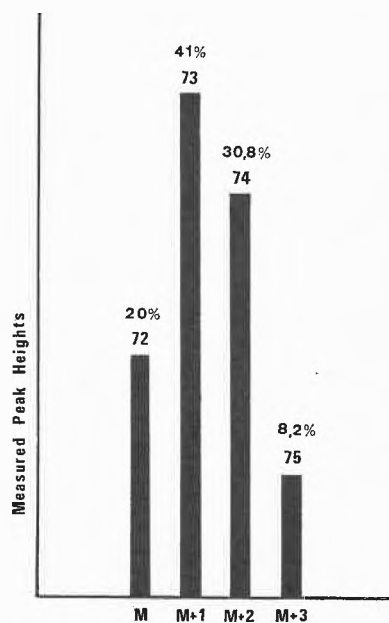


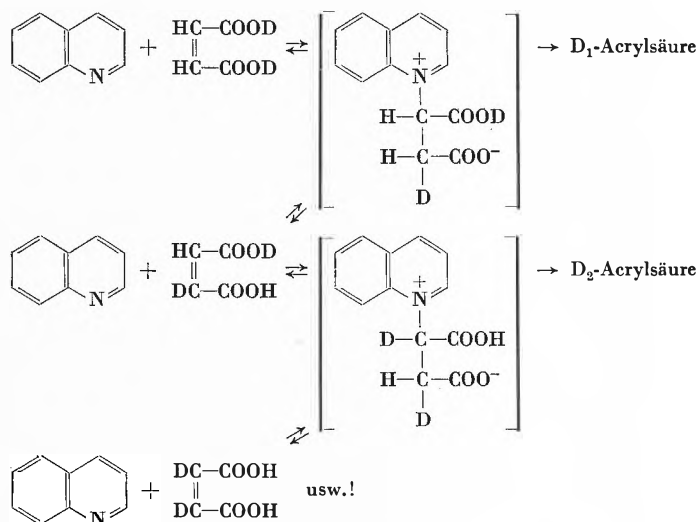
Abb.3. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des sauren Chinolinium-Maleinsäuresalzes (III)

säuren (Abb.3) ergab für die verschieden deuterierten Acrylsäuren folgende Anteile: nichtdeuterierte Acrylsäure 20%, monodeuterierte AS 41%, dideuterierte AS 30,8% und trideuterierte AS 8,2% (s. Note S. 390).

Die Zugabe von Kupfer(II)-oxyd als Katalysator bewirkte keine Änderung an dieser Deuteriumverteilung.

Die Tatsache, daß die Anteile der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des verschieden deuterierten N-Pyridinium-Bernsteinsäure-Betain-Gemisches (A, B und C) mit denjenigen der deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des deuterierten, sauren Chinolinium-Maleinsäuresalzes praktisch übereinstimmen, bietet einen Hinweis dafür, daß auch die Decarboxylierung der Maleinsäure in Gegenwart von Chinolin über das entsprechende Betain verläuft, wie es von GIOVANNINI und ZWEIFEL³ aufgrund von anderen Überlegungen postuliert wurde. Die von uns gefundene Deuteriumverteilung in den verschieden Acrylsäuren kann damit erklärt werden, daß das der Decarboxylierung (oder auch Fragmentierung) des Betains vorgelagerte Gleichgewicht formal als eine der Michael-Addition analoge, reversible Reaktion aufgefaßt werden kann.

Das Vorliegen von nichtdeuterierter und trideuterierter Acrylsäure dürfte auf einem Deuteriumaustausch zwischen deuterierter und gemäß obigem Schema inter-



mediär vorliegender nichtdeuterierter Maleinsäure zurückzuführen sein.

Wir danken Herrn Dr. D. P. MAY (Firma Perkin-Elmer) für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn R. TABACCHI (Chemisches Institut der Universität Neuenburg) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

H. ZWEIFEL und TH. VÖLKER

Forschungslaboratorium der Lonza AG, Fribourg

Die Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridin und Chinolin*

Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

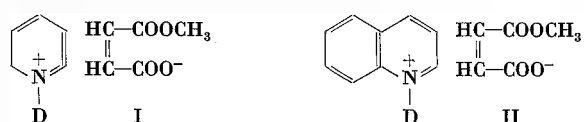
The decarboxylation of monodeuterated maleic acid monomethyl ester ($\text{DOOCCH}=\text{CHCOOCH}_3$) in the presence of pyridine and quinoline was studied. The quantitative determination of the extent of deuterium incorporation in the resulting acrylic acid methyl ester shows that it is probable that in both cases decarboxylation occurs *via* the fragmentation of a betaine. The results conform with the assumptions made with earlier experiments.

In der vorhergehenden Mitteilung untersuchten wir die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure ($\text{DOOCCH}=\text{CHCOOD}$) in Gegenwart von Pyridin und Chinolin. Aufgrund der Deuteriumverteilung in den durch die Pyrolyse der entsprechenden Pyridinbasenaddukte erhaltenen, verschieden deuterierten Acrylsäuren konnten wir zeigen, daß die Decarboxylierung über die Fragmentierung eines intermediären Betains erfolgt, wie es von GIOVANNINI und ZWEIFEL¹ am Beispiel verschiedener Pyridinbasenaddukte postuliert

wurde. Diese beiden Autoren untersuchten ferner auch die Decarboxylierung von Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridinbasen² und gelangten zum Schluß, daß auch diese Reaktionen über die Fragmentierung intermediär gebildeter Betaine verlaufen, selbst wenn in keinem Falle solche isoliert werden konnten.

Wir untersuchten daher, ob die Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester (Abkürzung $\text{D}_1\text{-MSMME}$) in Gegenwart von Pyridin und Chinolin bei gleichen Reaktionsbedingungen analog der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen, zum an der C=C-Doppelbindung verschieden deuterierten Acrylsäuremethylester führt.

Folgende zwei Salze wurden bei 210° pyrolysiert:



* Eingegangen am 4. September 1969.

¹ H. ZWEIFEL, Diss. Universität Fribourg, 1969, im Druck.

² Schweiz. Pat. 442277, Lonza AG; Erf.: TH. VÖLKER.

Die NMR-Spektren der anfallenden, deuterierten Acrylsäuremethylester konnten nicht interpretiert werden. Die Lage der verschiedenen Signale liegt in dem für nichtdeuterierte Acrylsäureester zutreffenden Bereich von 5,35 bis 6,35 ppm (TMS als interner Standard).

Für die Aufnahme der Massenspektren wurden die deuterierten Acrylsäuremethylester mit Natronlauge verseift und die als Natriumsalz isolierten, deuterierten Acrylsäuren für die Aufnahmen jeweils mit verdünnter Salzsäure freigesetzt. Die bei der Pyrolyse des Pyridiniumsalzes des D_1 -MSMME (I) anfallenden, verschieden deuterierten Acrylsäuremethylester ergaben nach erfolgter Verseifung folgende Anteile an verschieden deuterierter Acrylsäure (Abb. 1): nichtdeuterierte Acrylsäure 21%, monodeuterierte AS 41,8%, dideuterierte AS 30% und trideuterierte AS 7,2%.

Die Zugabe von Kupfer (II)-oxyd als Katalysator bei der Pyrolyse zwecks Erhöhung der Ausbeute an Acrylsäuremethylester bewirkte keine Änderung an dieser Deuteriumverteilung.

Bei der Pyrolyse des Chinoliniumsalzes des D_1 -MSMME (II) erhielt man nach erfolgter Verseifung des anfallenden, deuterierten Acrylsäuremethylesters folgende Anteile an verschieden deuterierter Acrylsäure (Abb. 2): nichtdeuterierte Acrylsäure 25,6%, monodeuterierte AS 53%, dideuterierte AS 19,2% und trideuterierte AS 2,2%.

Die Zugabe von Kupfer (II)-oxyd als Katalysator bewirkte keine Änderung an dieser Deuteriumverteilung.

Diese Resultate können in gleicherweise wie in der ersten Mitteilung damit erklärt werden, daß der Decarboxylierung vorgängig durch eine der Michael-Addition

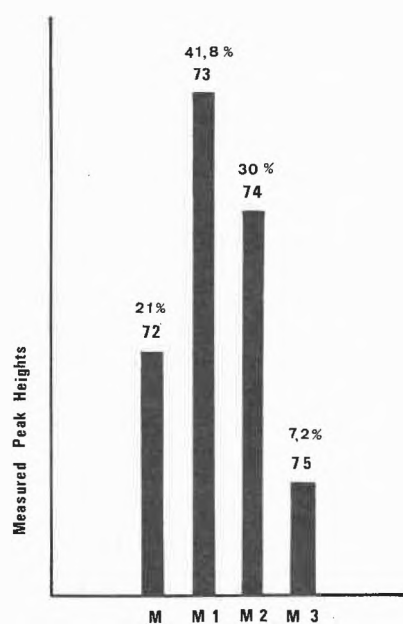


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Pyridiniumsalzes des D_1 -MSMME und anschließende Verseifung des anfallenden Acrylsäuremethylesters

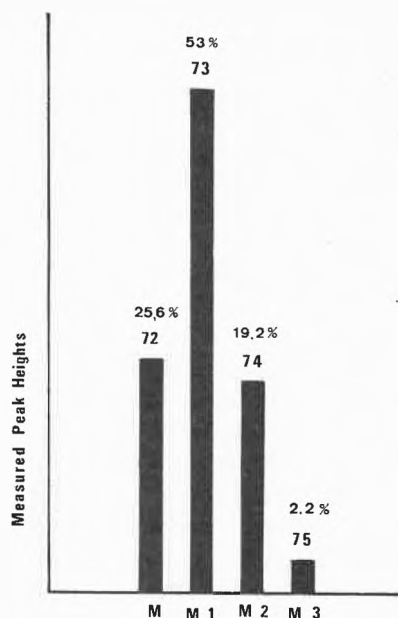
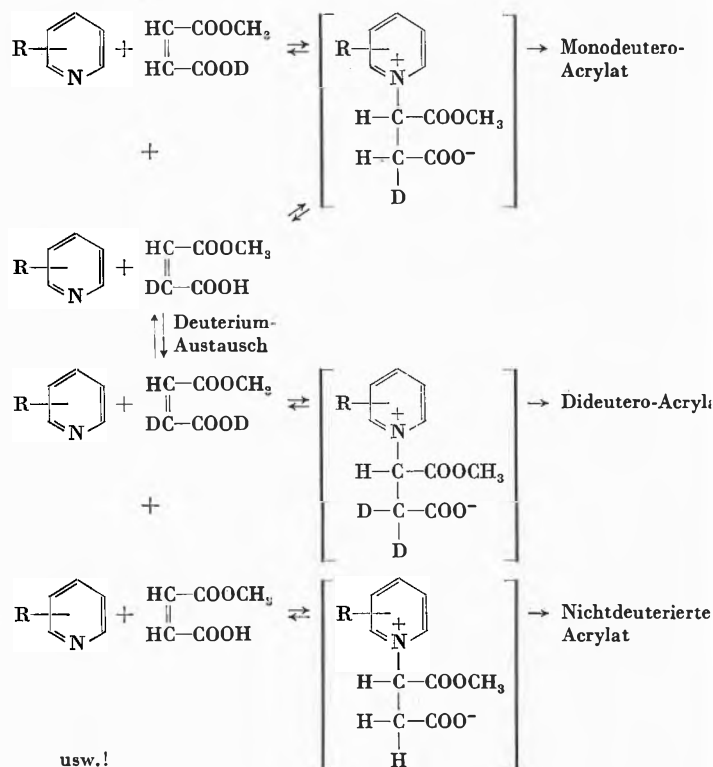


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Chinoliniumsalzes des D_1 -MSMME und anschließende Verseifung des anfallenden Acrylsäuremethylesters

analoge, reversible Reaktion intermediär verschieden deuterierte Betaine entstehen:



Wir danken Herrn Dr. D. P. MAY (Firma Perkin-Elmer) für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn R. TABACCHI (Chemisches Institut der Universität Neuenburg) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

H. ZWEIFEL und TH. VÖLKER

Forschungslaboratorium der Lonza AG, Fribourg

Die Ermittlung der Reaktionsparameter bei der Kopolymerisation von Vinylacetat mit 2-Äthyl-hexyl-acrylat bei hohen Umsätzen*

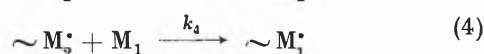
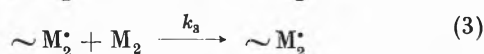
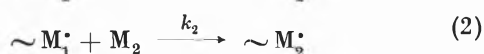
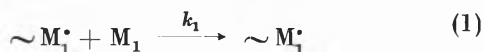
Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The two monomers vinyl acetate and 2-ethylhexyl acrylate were copolymerized by a radical initiator. The reaction was interrupted at different rates of conversion and the amount of the residual monomers was determined. Copolymerization equation (5) was used in its integrated form (6) to calculate the relative amounts of the two monomers in the polymer as a function of the rate of conversion. A good relation between the experimental results and the calculated values was found at low conversion rates.

1. Einleitung

Bereits im Jahre 1944 sind von F. R. MAYO und F. M. LEWIS¹ und von F. T. WALL² und T. ALFREY³ die theoretischen Grundlagen für die Behandlung der Kopolymerisation geschaffen worden. Diese Theorie, die in sehr vielen Arbeiten im wesentlichen bestätigt werden konnte, geht von der Annahme aus, daß bei der Kopolymerisation von zwei Monomeren M_1 und M_2 nach der radikalischen Initiierung zwei Radikaltypen M_1^* und M_2^* entstehen. Setzt man nun voraus, daß die Reaktionsmöglichkeiten unabhängig von Länge und Aufbau der Kopolymerketten mit den entsprechenden endständigen Radikalen sind, so können folgende Reaktionen auftreten:



Die mathematische Ableitung, bei der nur das Kettenwachstum der Makromoleküle berücksichtigt, die Startreaktion und der Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung aber vernachlässigt werden, liefert die folgende Kopolymerisationsgleichung:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (5)$$

dM_1 und dM_2 entsprechen den molaren Konzentrationen der im Kopolymerisat eingebauten Monomeren, M_1 und

M_2 sind die molaren Ausgangskonzentrationen und r_1 und r_2 die Reaktionsparameter. Nach Definition werden $k_1/k_2 = r_1$ und $k_3/k_4 = r_2$ gesetzt.

Die Gleichung (5) beschreibt die Verhältnisse, unter welchen die Monomeren M_1 und M_2 eines binären Systems reagieren und zu jedem Zeitpunkt der Kopolymerisation eingebaut werden. Um die Reaktion von zwei Monomeren möglichst genau über die ganze Reaktionsdauer zu erfassen, muß die integrierte Form der Gleichung (5) herangezogen werden:

$$\log \frac{M_2}{M_2^0} = \frac{r_2}{1-r_2} \log \frac{M_2^0 M_1}{M_1^0 M_2} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_2)(1-r_1)} \log \frac{(r_1-1) \frac{M_1}{M_2} - (r_2-1)}{(r_1-1) \frac{M_1^0}{M_2^0} - (r_2-1)} \quad (6)$$

M_1^0 und M_2^0 bedeuten die molaren Ausgangskonzentrationen, M_1 und M_2 die molaren Mengen der zur Zeit der Unterbrechung in der Reaktionsmischung gefundenen Monomeren.

In der vorliegenden Arbeit soll am System Vinylacetat (VAc)/2-Äthyl-hexyl-acrylat (ÄHA) untersucht werden, ob die nach klassischen Methoden nach Gleichung (5) bestimmten Reaktionsparameter auch für hohe Umsätze gelten, und wieweit die experimentellen mit den berechneten Werten übereinstimmen.

2. Experimentelles

In Reagensgläsern aus Pyrex-Glas mit Normalschliff und -stopfen werden je 2 g ÄHA (BASF), 8 g VAc (Lonza AG), 20 g Benzol (p. A. Merck) und 0,1 g Dibenzoylperoxid (Puriss-Präparat, Fluka AG) vorgelegt. Die stabilisierten Monomeren werden vor der Reaktion zweimal mit Natriumbicarbonat und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die Reaktionsmischungen werden in einem Thermostaten bei $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$ polymerisiert. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt bei verschiedenen hohen Umsätzen durch Zugabe von *m*-Dinitrobenzol (das technische Produkt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt) als Inhibitor. Das Polymerisat wird anschließend mit Äthanol (p. A. Merck) ausgefällt und die Restmonomeren in der überstehenden Lösung quantitativ erfaßt. Der VAc-Gehalt wird durch Titration⁴ und das ÄHA gaschromatographisch bestimmt⁵.

* Eingegangen am 4. September 1969.

¹ FRANK R. MAYO und FREDERICK M. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1594.

² F. T. WALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 2050.

³ T. ALFREY jr. und G. GOLDFINGER, *J. Chem. Physics* 12 (1944) 205.

⁴ I. MINTZER und I. MONTZOI, *Fresenius' Z.* 196 (1963) 27.

⁵ H. U. STUBER, Lizentiatsarbeit, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 1967.

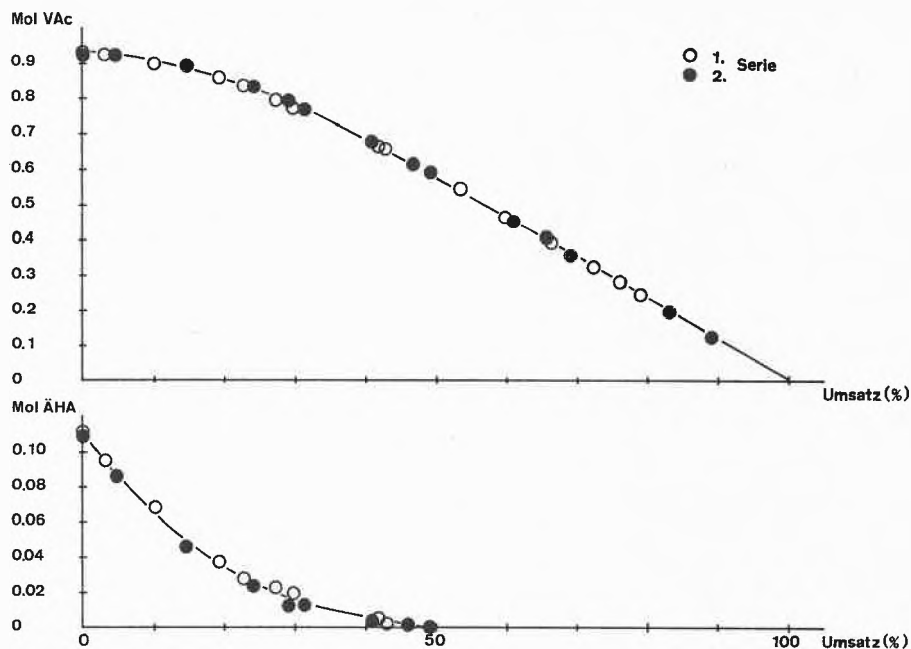


Abb. 1

3. Resultate

Die Reaktionsparameter des Systems VAc/ÄHA sind von I. MINTZER⁶ nach der klassischen Methode bestimmt worden und ergeben folgende Werte:

$$r_{\text{VAc}} = 0,14 \pm 0,10 \quad r_{\text{ÄHA}} = 6,24 \pm 0,10$$

In Tabelle 1 sind die experimentell gefundenen Resultate im Vergleich mit den nach Gleichung (6) berechneten Werten zusammengestellt. Der Umsatzgrad berechnet sich aus den Monomerenanfängerkonzentrationen bzw. Restmonomerengehalten nach folgender Gleichung:

$$U = \frac{(M_1^0 + M_2^0) - (M_1 + M_2)}{(M_1^0 + M_2^0)} \cdot 100 \quad (7)$$

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

Versuch Nr.	VAc gef. ber. Mol	ÄHA gef. Mol	ÄHA ber. Mol	VAc/ÄHA gef.	VAc/ÄHA ber.	Umsatz %
1	0,930	0,111	0,111	8,38	8,38	0
2	0,925	0,095	0,105	9,74	8,81	3
3	0,899	0,068	0,087	13,22	10,32	11
4	0,859	0,037	0,064	23,21	13,65	20
5	0,837	0,028	0,053	29,89	15,80	23
6	0,796	0,023	0,039	34,61	20,41	28
7	0,663	0,006	0,011	110,50	60,27	42
8	0,660	0,002	0,010	330,00	66,00	43
9	0,543	—	0,003	—	181,00	54
10	0,467	—	0,001	—	467,00	60
11	0,392	—	—	—	—	67
12	0,321	—	—	—	—	73
13	0,280	—	—	—	—	76
14	0,245	—	—	—	—	79

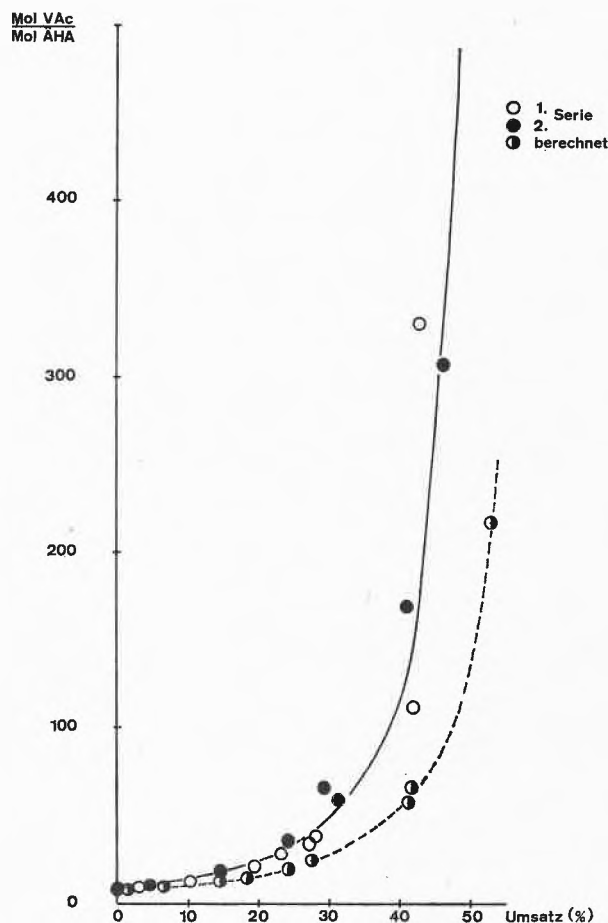


Abb. 2

⁶ I. MINTZER, *Plaste u. Kautschuk* 1963, 4, 250.

In Abb.1 sind die experimentell gefundenen Restmonomeregehalte gegen den Umsatz aufgetragen. Man erkennt daraus deutlich, daß bereits bei einem Umsatzgrad von 50% die gesamte Menge des ÄHA durch die Kopolymerisation verbraucht ist, und daß demnach bei höheren Umsätzen nur noch reines Polyvinylacetat entstehen kann. Die Wiederholung der Versuchsserie ergibt eine gute Reproduzierbarkeit der Resultate.

In Abb.2 ist das Verhältnis der molaren Restmonomerenkonzentrationen gegen den Gesamtumsatz aufgetragen. Zum Vergleich dazu sind die ÄHA-Restmonomerenkonzentrationen durch Einsetzen der experimentell gefundenen VAc-Konzentrationen in Gleichung (6) berechnet worden. Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte ist bei kleinen Umsätzen gut; oberhalb von 10% Umsatz zeigen sich zunehmende Abweichungen. Diese Darstellung bestätigt die Erfahrung, daß bei der genauen Bestimmung von sehr unterschiedlichen Reaktionsparametern r_1 und r_2 die Kopolymerisation bereits bei sehr niedrigen Umsatzgraden unterbrochen werden muß. Wird bis zu höheren Umsatzgraden polymerisiert, so ist die Zusammensetzung der Restmonomeren nicht mehr gleich wie am Anfang, wodurch für das ÄHA scheinbar eine kleinere Reaktionskonstante resultiert.

Abb.3 zeigt drei mit variiertem r_1 und r_2 berechnete Kurven sowie den Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten. Die Kurven 1 sind mit den von I. MINTZER gefundenen Werten für r_1 und r_2 berechnet. Die Kurven 3 entsprechen bis zu einem Umsatz von 25% den experimentell gefundenen Werten am besten. Aus den Kurven kann abgeschätzt werden, daß mit

$$r_{VAc} = 0,04 \quad \text{und} \quad r_{\text{ÄHA}} = 7,50$$

der Verlauf der Kopolymerisation bis zu relativ hohen Umsätzen recht gut beschrieben werden kann. Die Abweichungen zeigen aber auch, daß die Gleichung (6) eine

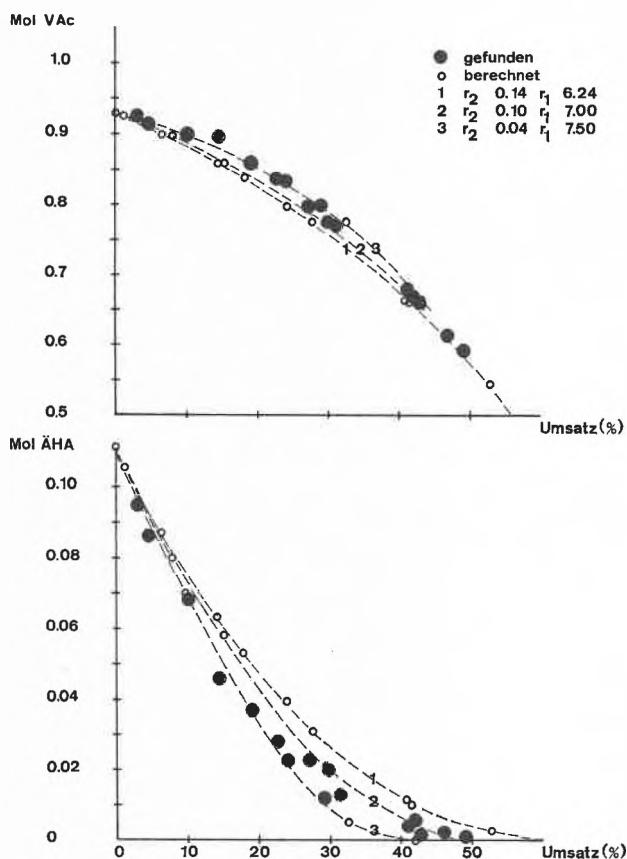


Abb. 3

Polymerisation bis zu hohen Umsätzen nur ungenügend charakterisiert und daß offenbar die Änderung der Reaktionsverhältnisse (Viskosität, Diffusionsgeschwindigkeit usw.) eine nicht unbedeutende Rolle spielt.

K. MOSER, R. SIGNER und H. U. STUBER

Forschungslaboratorium der Lonza AG, Fribourg, und Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Polymérisation de l'acrylonitrile dans l'acide nitrique*

Dédié à Monsieur E. Stirnemann, D^r ès sciences, à l'occasion de son 70^e anniversaire

Summary

Acrylonitrile in a solution of nitric acid (approximately 60%) is polymerised at about 0°C with an initiator based on ammonium peroxydisulfate, metallic ions and a compound contain-

ing one group $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$ or two groups $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$. Since the thus

formed polyacrylonitrile is also soluble in this solvent, the resulting polymer solution is ready for spinning.

Les fils et fibres de polyacrylonitrile peuvent être obtenus par dissolution du polymère dans un solvant tel que le diméthylformamide¹, le chlorure de zinc, le thiocyanate de sodium² ou l'acide nitrique³. La solution peut

¹ Brevet allemand 915.034, I.G.Cassella, inventeur: H. REIN, 13. 4. 1942.

² Brevet allemand 631.527, I.G.Farbenindustrie, inventeur: H. REIN, 1936; *Chem. Abstr.* 31 (1937) 1804.

³ Brevet suisse 285.785, P. HALBIG, 1953; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 4050 d.

* Reçu le 4 septembre 1969.

alors être filée soit à sec, par évaporation du solvant⁴, soit par coagulation dans le solvant dilué le plus souvent par de l'eau⁵. Comme le polymère est généralement préparé par polymérisation de l'acrylonitrile en suspension aqueuse⁶, il faut l'isoler par filtration, le sécher, le broyer, puis le dissoudre. On a cherché à éviter ces opérations en polymérisant l'acrylonitrile directement dans certains solvants du polymère⁷.

L'acide nitrique, d'une concentration supérieure à 55% est un bon solvant du polyacrylonitrile^{3,8}. Une telle solution, filée par coagulation dans un acide plus dilué, donne un fil dont la composition est pratiquement semblable à celle du polymère original, à condition d'opérer à une température inférieure à 20°⁸. Dans le cas de l'acide nitrique également, il eut été avantageux de pouvoir obtenir directement une solution de filature par polymérisation du monomère dans l'acide. L'acrylonitrile possède toutefois, outre la double liaison capable d'additionner facilement de l'eau, le groupe nitrile sensible à l'hydrolyse, ces deux réactions étant, entre autres, catalysées par l'acide nitrique^{9,10}. Il fallait donc trouver des conditions telles qu'aucune de ces réactions ne se produise, ce qui est le cas à une température proche de 0° durant environ 48 heures.

Les conditions de température et de temps étant imposées pour que ni le monomère ni le polymère ne soient dégradés, il fallait encore trouver un système initiateur de polymérisation résistant à l'acide nitrique et actif à cette température, de sorte que la conversion en polymère tende vers 100%, dans un délai compatible avec les exigences industrielles, afin d'éviter une récupération fort problématique du monomère.

L'un des systèmes initiateurs efficaces¹¹ est composé de peroxydisulfate d'ammonium, d'ions métalliques et d'un composé comportant soit un groupe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$, qui peut

provenir d'un groupe carbonyle énolesé, soit au moins deux groupes carbonyles.

L'une des manières d'opérer peut se résumer ainsi, tout en notant que l'acrylonitrile est soluble en toutes proportions à 3°, dans un acide nitrique dont la concentration est supérieure à 55%. Dans un ballon, refroidi à 0°, muni d'un agitateur et d'un thermomètre, on introduit 425 g d'acide nitrique à 60%, débarrassé de ses «vapeurs nitreuses» par une trace d'urée, 75 g d'acrylonitrile distillé à pression réduite, 0,075 g de nitrate ferrique ennéahydraté. Lorsque le mélange est à 0°, on ajoute 0,5 g d'acétylacétone. On déplace l'air du ballon par un courant d'azote. En agitant lentement durant 18 heures, la température du milieu réactionnel oscillant entre 0° et +3°, il se forme progressivement une solution visqueuse, de couleur violette, qui contient finalement, pour une viscosité d'environ 500 poises mesurée à 0°, 73,5 g de polymère, soit une conversion de 98%.

Le produit ainsi obtenu, isolé par précipitation par adjonction d'eau et lavé aussi par de l'eau, présente un indice K^{12} de 78,9. Un spectre infra-rouge montre qu'au moins 99,5% des groupes nitriles sont restés intacts. Une telle solution peut facilement être filée⁵ et donner un fil parfaitement incolore dont la ténacité est de 3,2 g/dtex et l'allongement à la rupture de 30%. Notons qu'il est possible de copolymériser avec l'acrylonitrile, dans les mêmes conditions, des monomères tels que l'acrylate de méthyle, l'acide itaconique, le méthallylsulfonate de sodium, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, afin d'améliorer, entre autres, l'affinité tincoriale de la fibre.

Dans des conditions semblables à celles décrites ci-dessus, on polymérise 75 g d'acrylonitrile dans 425 g d'acide nitrique à 60% qui contient 3 g de peroxydisulfate d'ammonium, un sel métallique et un composé organique défini ci-dessus. Les quantités de réactifs sont choisies de manière à obtenir les taux de conversion et les valeurs K données dans le tableau 1, après 22 heures de réaction.

Tableau 1. Influence du sel et du composé comportant un groupe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$ ou au moins deux groupes $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$

Sel métallique Nature	Quantité g	Composé organique Nature	Quantité g	Taux de conversion %	Valeur K
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	0,05	Acétylacétone	0,5	97	81,3
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Acétylacétanilide	2,0	96	84,2
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Dibenzoylméthane	1,0	96	80,5
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Dimédone	2,8	99	90,4
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Acide barbiturique	1,0	100	92,5
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Phloroglucine	0,5	99	73,8
Acétylacétonate ferrique	0,3			99	79,3

Les résultats consignés dans le tableau 2 sont obtenus après 22 heures de réaction, toujours dans les conditions décrites ci-dessus, mais en supprimant l'un ou l'autre des

⁴ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.404.714, E. I. du Pont, inventeur: C. H. LATHAM; *Chem. Abstr.* 41 (1947) 294d.

⁵ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.035.884, Lonza, inventeurs: P. HALBIG et C. NORDMANN, 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 10069b.

⁶ Brevet suisse 431.084, Lonza, inventeurs: P. HALBIG et R. DAGON, 1967; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 109.165 S.

⁷ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.356.767, American Cyanamid; inventeur: E. L. KROPA, 1944; *Chem. Abstr.* 39 (1945) 225.

Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.486.943, Montclair Research et Ellis-Foster, inventeurs: I. P. HAMMER et J. B. RUST, 1949; *Chem. Abstr.* 44 (1950) 2284f.

Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.528.710, E. I. du Pont, inventeur: J. C. RICHARD, 1950; *Chem. Abstr.* 45 (1951) 1811e.

Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.768.148, Celanese Corporation of America, inventeurs: C. E. SCHILDKNECHT et M. L. WALLACE, 1956; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 6178g.

⁸ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.928.715, P. HALBIG, 1960; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 14.786e.

⁹ G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, tome 6, 2^e partie, p. 37, Springer, 1943.

¹⁰ Brevet allemand 627.029, Gesellschaft für Kohletechnik, inventeurs: W. GLUUD, W. KLEMPF et F. BRODKORBS; *Chem. Zbl.* 1936, II, 1063.

¹¹ Brevet suisse 418.517, Lonza, inventeurs: R. DAGON et C. NORDMANN, 1967 [déposé le 16.2.1962]; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 33779X. Brevet hollandais 6.411.708, Lonza, inventeurs: R. DAGON et C. NORDMANN, 1963 [déposé en Suisse le 9.10.1963]; *Chem. Abstr.* 63 (1965) 10111c.

¹² H. FIKENTSCHER, *Cellulosechem.* 13 (1932) 58.

constituants de l'un des systèmes initiateurs. Notons encore que si la concentration de l'un ou de l'autre de ces constituants est augmentée, on observe une augmentation de la vitesse de polymérisation et une diminution de la valeur K , et inversement.

Tableau 2. Influence des constituants de l'un des systèmes

Peroxydisulfate d'ammonium g	Acétyl-acétone g	Nitrate ferrique g	Conversion %	Valeur K
3	0	0	11	97,7
3	0,5	0	80	80,5
3	0	0,075	13	111,0
3	0,5	0,075	98	78,9

Nous n'avons pas encore éclairci le mécanisme de l'action du système initiateur de la polymérisation. Cependant, au vu des résultats rassemblés dans les tableaux

1 et 2 et selon d'autres observations, que faute de place, nous ne pouvons mentionner ici, il est possible que cette activité soit due soit à la présence d'un système « rédox » constitué par le peroxydisulfate et le groupe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$ en tant que tel ou provenant d'un déplacement de l'équilibre céto-énol par le sel métallique, un effet synergétique de ce dernier n'étant pas exclu, soit à la présence d'un hydroperoxyde provenant d'une oxydation du composé carbonyle ou hydroxylé par le peroxydisulfate^{13, 14} ou l'acide nitrique. Cette activité est d'ailleurs surprenante dans un tel milieu et dans de telles conditions.

R. DAGON et C. NORDMANN

Lonza S.A., laboratoire de recherche, Fribourg

¹³ H. HOPFF et E. K. KLEINER, *Chimia* 19 (1965) 99.¹⁴ H. BREDERECK, B. FÖHLISCH et R. FRANZ, *Makromol. Chem.* 92 (1966) 70.

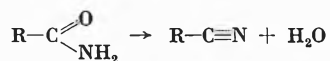
Zur Herstellung von Malonsäuredinitril*

Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

When working with cyanacetamide, the usual method of catalytic dehydration of amides to give the corresponding nitriles is unsatisfactory. In this particular case the high temperature and the presence of ammonia causes decomposition to occur. This can be overcome by passing cyanacetamide vapour at < 5 Torr over silicaphosphate catalyst at 350 to 400°C in the absence of ammonia to produce malonodinitrile. However more recent work shows that triethylphosphate can be used advantageously for the same purpose at 700°C.

Katalytische Wasserabspaltungen aus organischen Verbindungen sind oft beschriebene und durchgeführte Reaktionen. Spezielle Verfahren befassen sich mit der Dehydratisierung von Amiden zu Nitrilen.



Wird diese Synthese in der Gasphase durchgeführt, so eignen sich besonders phosphathaltige Katalysatoren. Bekannt ist z. B., daß sowohl für die Acetonitril- als auch die Adipodinitril-Herstellung Borphosphat bei Temperaturen von etwa 350°C eingesetzt wird¹. Dieser Kontakt besteht nur aus leicht zugänglichen Säuren (Bor- und Phosphor-) und weist eine verhältnismäßig lange Wirkungsdauer auf. Seine Aktivität wird durch Zusatz von Kieselsäure noch verbessert. Zur Durchführung des Verfahrens werden die Edukte, d. h. die Amide (oder

Säuren), in einem heißen Ammoniakstrom verdampft und über diese feste Säure geleitet. Die hohen Temperaturen schaden diesen Verbindungen im Dampfzustand nicht, und die Ausbeuten sind gut.

Bei einigen Amiden, so insbesondere beim Cyanacetamid, versagt diese Methode. Will man diese Verbindung im Ammoniakstrom verdampfen, so zersetzt sie sich schon bei Temperaturen von über 130°. Ebenso ist das gesuchte Endprodukt, Malonsäuredinitril, gegen basische Substanzen, wie z. B. Ammoniak, empfindlich und kann mit sich heftig reagieren. Malonitril verhält sich in dieser Beziehung wie Blausäure und sollte deshalb zur Lagerung wie diese leicht sauer stabilisiert werden.

In Abwesenheit von Ammoniak dagegen läßt sich Cyanacetamid im Vakuum bei < 5 Torr verdampfen (Sdp. etwa 160°). Gasförmig erweist es sich als sehr temperaturbeständig, und es gelang, die Dämpfe über SiO₂-haltigem Borphosphat bei 350 bis 400° zu etwa 40% in Malonitril überzuführen. Wird die Borsäure weggelassen und reines Siliciumphosphat^{2, 3} eingesetzt, so steigt die Ausbeute unter gleichen Bedingungen auf über 80%. Die Lebensdauer des Katalyten liegt in der Größenordnung von ein bis zwei Wochen.

War es schon überraschend, daß diese zersetzlichen Verbindungen in der Gasphase und in Abwesenheit von

* Eingegangen am 4. September 1969.

¹ ULLMANN, *Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 3, S. 98, 1953.² Schweiz. Pat. 446 291, Lonza AG, 19.12.1963.³ H. MAKART, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 399.

Ammoniak Temperaturen von 300 bis 400° überstehen, so brachte die Erkenntnis, daß in Gegenwart von verdampftem Triäthylphosphat⁴ die Reaktion bei 700° mit ebenso guter Ausbeute abläuft, eine weitere Verbesserung des Verfahrens. Bekannt waren bisher nur solche Wasserabspaltungen zur Darstellung von Mononitrilen⁵ bei Normaldruck. Die Resultate lassen sich folgendermaßen darstellen:

Katalysator	Verbrauch	Druck	Ausbeute
Borphosphat	0,5 kg/kg MDN	3-5 Torr	40%
Siliciumphosphat	0,1-0,2 kg/kg MDN	3-5 Torr	> 80%
Triäthylphosphat	0,1-0,15 kg/kg MDN	3-5 Torr	> 85%

Die Skizze der Apparatur zeigt den Cyanacetamid-Schmelzkessel (1), mit dessen Heizung die Zugabe gesteuert wird. Im anschließenden Dünnschichtverdampfer (2) wird die Schmelze verdampft und – mit Triäthylphosphat gemischt – in der Spaltschlange (4) auf 700° erhitzt. Die Reaktionsprodukte werden in einen Wasserkühler (5) geleitet, wo sich das Nitril fast vollständig abscheidet. Aus diesem Kühler kann man es periodisch ohne Betriebsunterbruch abschmelzen. Das Reaktions-

⁴ Schweiz. Pat. 472 387, Lonza AG, 8.3.1966.

⁵ z. B. U.S. Pat. 2 910 502, Union Carbide Corporation, 1.3.1957.

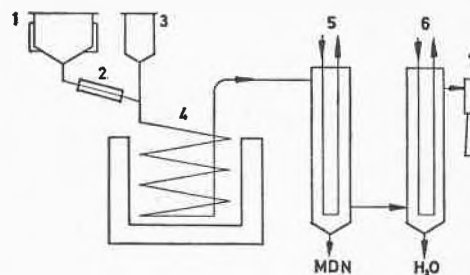


Abb. 1. 1 Schmelzkessel, 2 Verdampfer, 3 Katalytzugabe, 4 Spaltschlange, 5 Wasserkühler, 6 Solekühler, 7 Dampfstrahlinjektor

wasser schlägt sich in festem Zustand im nachgeschalteten Solekühler (6) nieder, aus welchem es bei Normaldruck von Zeit zu Zeit abgetaut werden muß. Das Vakuum von 1 bis 2 Torr wird z. B. mit einem mehrstufigen Dampfstrahlsauger (7) erzeugt. Das Produkt läßt sich durch eine Vakuumdestillation ohne Schwierigkeiten aufarbeiten.

Dieses Verfahren zur Synthese von Malonitril aus Cyanacetamid weist gegenüber den bekannten Entwässerungen mit Phosphorchloriden oder durch sehr heiße zersprühte Phosphorsäure deutliche Vorteile auf. Es ist auch in abwassertechnischer Hinsicht praktisch sauber.

C. ZINSSTAC und R. J. PEAKE
Lonza AG, Werk Visp

Die elektrochemische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff*

Summary

This paper introduces an electrochemical method for DO measurements in the presence of hydrogen sulfide by means of membrane electrodes. The electrode is covered by a multilayer membrane system. A KOH layer near the electrode surface serves as the electrolyte. Another layer consists of a metal salt, in this case $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, which is separated from the first layer by a membrane. H_2S will react with the metal ion and is thus kept from penetrating through the electrolyte layer to the electrode surface. This electrode system will be helpful for kinetic studies in the $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2$ system and for oxygen measurements at the bottom of lakes or in sediments.

Bis heute fehlt ein geeignetes Elektrodensystem, um die Konzentration von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff zu messen. Wohl stehen Elektroden, mit denen Sauerstoff bestimmt werden kann, zur Verfügung; soll jedoch O_2 in Gegenwart von H_2S bestimmt werden, so bleibt dafür nur die titrimetrische Methode übrig.

Im Wasser am Grund unserer Seen oder in Sedimenten können wir die beiden Gase nebeneinander antreffen. In diesen Fällen wäre es wichtig, möglichst rasch die sehr oft niedrigen Sauerstoffgehalte messen zu können. Die titrimetrischen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gegenwart von reduzierenden Stoffen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, erlauben es nicht, *In-situ*-Messungen in größeren Tiefen durchzuführen. Benützen wir andererseits eine membranbedeckte Sauerstoffelektrode (voltametrisches oder galvanisches System), so ist die Gefahr einer Elektrodenvergiftung gegeben (der Sauerstoff diffundiert mit dem Schwefelwasserstoff durch die Membran, wobei H_2S mit dem Elektrolyt und der Metalloberfläche reagieren kann).

Um den störenden Einfluß von Schwefelwasserstoff bei der Sauerstoffbestimmung zu erfassen, wurde die folgende Elektrodenanordnung geprüft.

* Eingegangen am 2. Juni 1969.

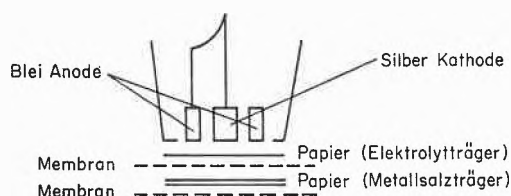


Abb. 1

Die Abbildung gibt die schematische Darstellung der von uns verwendeten Zelle wieder¹. Als Elektrolyt- und Metallsalzträger verwendeten wir ein Papier, das zur Reinigung von optischen Linsen gebraucht wird (sogenanntes Lensepaper). Der Elektrolyt ist KOH, und das Metallsalz Cadmiumnitrat. Cadmium reagiert mit dem Schwefelwasserstoff zum gelben Cadmiumsulfid. Diese Farbänderung hat den Vorteil, daß man deutlich sieht, wenn der Metallsalzfilm ersetzt werden muß. Wird nämlich der Cadmiumsulfidfilm zu dick, so kann der Sauerstoff nur noch schwerlich zur Elektrodenoberfläche durchdringen. Der Zusatz eines Oxydationsmittels zum Cadmiumsalz, z. B. Kaliumpersulfat, verzögert die Bildung des CdS-Filmes etwas. Damit wird es möglich, selbst bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen für längere Zeit brauchbare Sauerstoffmessungen durchzuführen. Als Membran kann irgendein sauerstoffdurchlässiges Material verwendet werden, wie z. B. Polyäthylen, Polypropylen oder Teflon.

Die Schwefelwasserstoffkonzentration im folgenden Experiment betrug 5 mg/l, und der Sauerstoffgehalt der

¹ K. H. MANCY, D. A. OKUN und C. N. REILLEY, *J. Electroanal. Chem.* 4 (1962) 65.

Probe lag bei 7 mg/l [Elektrolyt = 2 M KOH, Metallsalz = 1 M Cd(NO₃)₂].

Strom in μA	Ohne Metallsalzfilm		Mit Metallsalzfilm	
	O ₂	O ₂ + H ₂ S	O ₂	O ₂ + H ₂ S
	230	205	250	245
	225	195	210	195

Die Zahlen lassen erkennen, daß Schwefelwasserstoff die Sauerstoffmessung stört. Dieser Einfluß kann jedoch mit Hilfe eines Metallsalzfilmes weitgehend behoben werden.

An anderer Stelle werden die Autoren eine modifizierte Technik mittels Membranelektroden zur Sauerstoffbestimmung im Wasser beschreiben². Die sogenannte Puls-technik erlaubt die Bestimmung von sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen. Zusammen mit den in dieser Mitteilung erwähnten Modifikationen ergibt die neue Technik eine sehr brauchbare Meßmethodik zur Erfassung von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Die Elektrodenanordnung wird an der Universität Michigan weiter geprüft.

Diese Arbeit wurde durch das U.S. Department of Interior, FWPCA, Grant Nr. WP 00886, unterstützt.

MARCEL SCHMID* und KHALIL H. MANCY

School of Public Health

The University of Michigan Ann Arbor (Michigan, U.S.A.)

² M. SCHMID und K. H. MANCY, in Vorbereitung.

* Gegenwärtige Adresse: Aargauisches Baudepartement, Abteilung Gewässerschutz, Aarau.

Razemattrennung des D,L-Amino-1-butanols mit L(+)-Weinsäure*

Summary

Optical resolution of D,L-2-amino-1-butanol has been obtained on the basis of different solubilities of the acid L-(+)-tartrates in water and of the neutral L-(+)-tartrates in ethanol.

L-(+)-2-Amino-1-butanol ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese des Tuberkulostatikums Ethambutol.

Nach den in der Literatur beschriebenen Methoden^{1,2} wird D(-)-L-Amino-1-butanol durch fraktionierte Kristallisation des (+)-Hydrogentartrats gewonnen.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen zur vollständigen Abtrennung des D(-)-Isomeren und zur Rückgewin-

nung des darin verbliebenen L-(+)-Isomeren ist recht schwierig.

Nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren wird zuerst das L-(+)-Hydrogentartrat des D(-)-2-Aminobutanols ausgeschieden, hierauf wird die Hälfte der Weinsäure durch Neutralisation mit Ca(OH)₂ als Calciumtartrat ausgefällt, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol kristallisiert. Auf diese Weise kristallisiert das neutrale L-(+)-Tartrat des gewünschten L-(+)-2-Aminobutanols, während in den Mutterlaugen beide isomeren 2-Aminobutane in annähernd gleichen Anteilen zurückbleiben und erneut zur optischen Spaltung eingesetzt werden können.

Die Methode gestattet demnach auf einfachste Weise die beiden Enantiomeren des 2-Aminobutanols rein zu erhalten.

* Eingegangen am 8. September 1969.

¹ F. H. RADKE, R. B. FEARING, S. W. FOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2801.

² D. P. 1243206.

Experimenteller Teil

L(+)-Hydrogentartrat des D(-)-2-Amino-1-butanols

168 g (1,12 Mol) L(+)-Weinsäure werden in 250 ml Wasser gelöst und 29,8 g (1,12 Mol) reines D,L-2-Amino-1-butanol unter Rühren bei 40°C hinzugefügt.

Die 40° warme Lösung wird mit Kristallen von L(+)-Hydrogentartrat des D(-)-2-Amino-1-butanols geimpft, bis zur Bildung einer kristallinen Masse bei Raumtemperatur und anschließend 12 Stunden im Kühlschrank gelassen. Die Kristalle werden abfiltriert und mit 2 × 50 ml 95prozentigen Äthanol gewaschen. Es werden 84,2 g saures Salz mit F. 100–102° und $[\alpha]_D^{25} = 10,5^\circ$ ($c = 5$ in Wasser) erhalten. Ausbeute 58%.

Nach Umkristallisation aus 50% Alkohol F. 102–103° und $[\alpha]_D^{25} = +10,3$ ($c = 5$ in Wasser). Nach Literatur¹ F. 102,5 bis 103° $[\alpha]_D^{25} = +10,5$ ($c = 5$ in Wasser).

Die Löslichkeit (g/100 ml Lösungsmittel) bei 25°C beträgt 40 in Wasser, 13 in Methanol und 1 in Äthanol.

Das Monohydrat des L(+)-2-Amino-1-butanol L(+)-Hydrogentartrats kristallisiert aus Äthanol, schmilzt bei 142–143°, $[\alpha]_D^{25} = +22,7$ ($c = 5$ in Wasser).

Neutrales L(+)-Tartrat des L(+)-2-Amino-1-butanols

Die von der Isolierung des L(+)-Hydrogentartrates des D(-)-2-Amino-1-butanols stammenden Mutterlaugen werden mit etwa 40 g Ca(OH)₂ auf pH = 6,8 eingestellt.

Das Calciumtartrat wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt.

Der Rückstand (158 g) wird aus absolutem Äthanol (260 ml) kristallisiert, wobei 65,1 g neutrales L(+)-Tartrat des L(+)-2-

Amino-1-butanols F. 138–139° und $[\alpha]_D^{25} = +26,1$ ($c = 5$ in Wasser) erhalten werden.

Nach zweimaliger Umkristallisation aus 92% Äthanol F. 143–144° $[\alpha]_D^{25} = +27,6$ ($c = 5$ in Wasser).

Die Löslichkeit bei 25° in Wasser beträgt 100, in Äthanol 95% 1, in Methanol 4,5 und in siedendem Methanol 33.

C₁₂H₂₈N₂O₉ ber. C 43,88 H 8,59 N 8,53
Mol.-Gew. 328,36 gef. C 43,81 H 8,64 N 8,53

D(-)-2-Amino-1-butanol

Aus 15,43 g L(+)-Hydrogentartrat wird das D(-)-2-Amino-1-butanol durch Zugabe von NaOH in methanolischer Lösung freigesetzt, das Natriumtartrat abfiltriert und nach Einengen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert, wobei 4,75 g D(-)-2-Amino-1-butanol erhalten werden Kp. 81°/13 mm Hg $d_{25} = 0,939$ $[\alpha]_D^{25} = -10,1$. Gehalt (GLC): 99,2%. Nach Literatur¹ Kp. 80°/13 mm Hg, $d = 0,939$ $[\alpha]_D^{25} = -9,9$.

L(+)-2-Amino-1-butanol

Aus 200 g neutralem L(+)-Tartrat des L(+)-2-Amino-1-butanols werden in analoger Weise 80,4 g L(+)-2-Amino-1-butanol von Siedepunkt 81°/13 mm Hg, $d_{20} = 0,943$ $[\alpha]_D^{25} = 10,1$ Gehalt (GLC) = 99,4% erhalten.

D. PITRÉ und E. B. GRABITZ

Forschungslaboratorien Bracco Industria Chimica
Milano (Italia)

Indole Alkaloids, XXII¹:

Transformations of Voacristine in Boiling Glacial Acetic Acid*

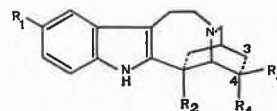
Abstract

Treatment of voacristine (V) by boiling glacial acetic acid led to a complex mixture, two constituents of which were shown to be desethylvoacangine (VII) and 4,20-dehydrovoacangine (VIII). A mechanism explaining the formation of these two derivatives is proposed.

M. GORMAN *et alii*² previously reported that when dihydrocatharanthine (I) was subjected to a prolonged refluxing in concentrated hydrochloric acid, two products, ibogamine (III) and epiibogamine (IV) were obtained. On the other hand, when dihydrocatharanthine was treated with glacial acetic acid under reflux, no decarbomethoxylation was observed and a mixture of the starting material and coronaridine (II) resulted.

These reactions in acidic media appeared to proceed *via* tetracyclic immonium intermediates (cf. V a below). The proposed mechanism suggested that treatment by

acetic acid of an *Iboga* type alkaloid containing a suitable electron donor group at C₂₀ might lead to a more extensive transformation. This was in fact observed when voacristine (V) was used as starting material.



- (I) R₁ = R₃ = H; R₂ = COOCH₃; R₄ = CH₂-CH₃
 (II) R₁ = R₄ = H; R₂ = COOCH₃; R₃ = CH₂-CH₃
 (III) R₁ = R₂ = R₄ = H; R₃ = CH₂-CH₃
 (IV) R₁ = R₂ = R₃ = H; R₄ = CH₂-CH₃
 (V) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = CHOH-CH₃; R₄ = H
 (VI) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = CH₂-CH₃; R₄ = H
 (VII) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = R₄ = H
 (VIII) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = R₄ = =CH-CH₃
 (IX) R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H

Treatment of voacristine (V) in boiling glacial acetic acid during 40 hours under nitrogen led to a complex mixture, two constituents of which were isolated in the pure state.

* Received September 17, 1969.

¹ Part XXI: C. HOOTELE, *Tetrahedron Letters* 1969, 2713.

² M. GORMAN, N. NEUSS and N. J. CONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 93.

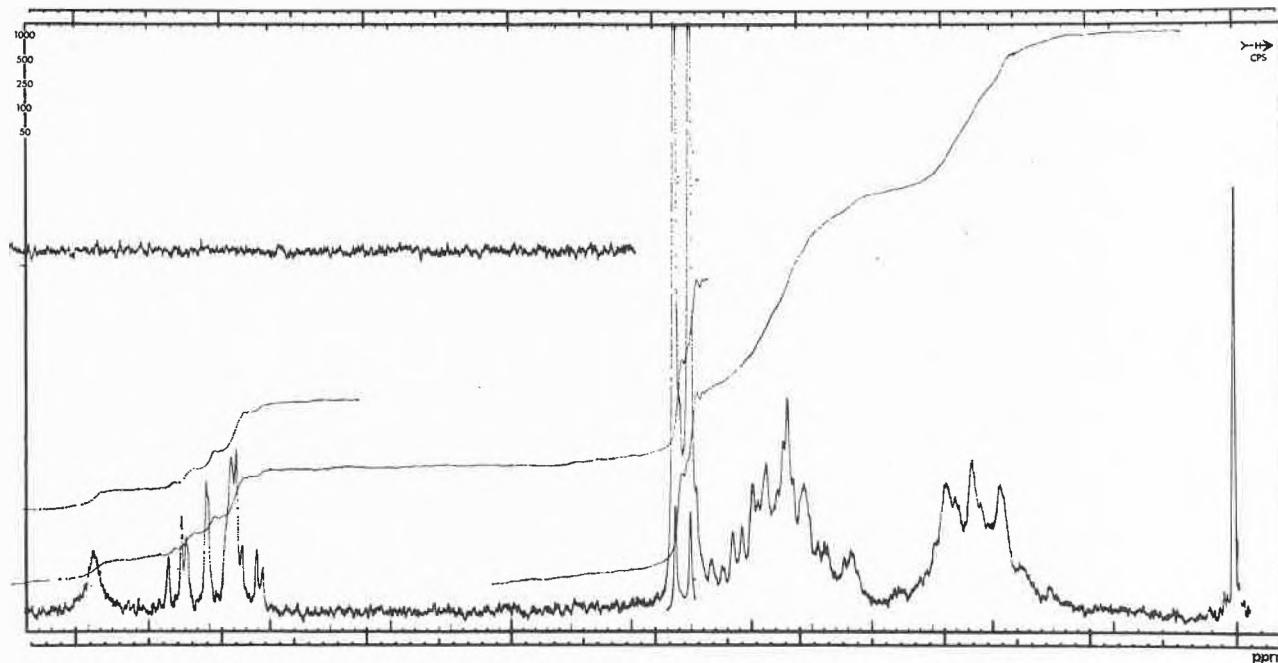


Fig. 1. NMR spectrum of desethylvoacangine (VII)

The main product (yield 30%) was separated by counter-current distribution (partition coefficient $K = 1$ in the solvent system Chloroform/McIlvaine buffer pH 3.1) and appeared to be desethylvoacangine (VII): $[\alpha]_D^{25} : -20^\circ$ (chloroform; $c = 1.3$); R_f : 0.54 (Kieselgel G; methanol; voacristine: 0.75). Desethylvoacangine (pK_a mcs/H₂O 80/20: 6.60) proved to be more basic than voacristine (5.55) and even more than voacangine (5.95).

Structure VII was established according to the physical properties of the new compound.

The UV spectrum is indicative of an indole derivative [λ_{max}^{MeOH} : 224 (log ϵ : 4.42), 283 (3.98), 291 (sh., 3.95) and 297 nm (sh., 3.92); λ_{min} : 254 nm (3.58)].

The IR spectrum (CCl₄) suggests the presence of a saturated ester (1725 cm⁻¹) and of an indole NH function (3450 cm⁻¹). The absence of the initially present secondary OH group is confirmed by recovering the unchanged material after treatment by acetic anhydride in pyridine. Moreover, there is but one proton (N_aH) disappearing on D₂O equilibration.

The NMR spectrum (CDCl₃; TMS = 0) (Fig. 1) essentially shows the presence of a singlet (3H) at 3.75 ppm (COOCH₃), a singlet (3H) at 3.85 ppm (aromatic OCH₃) and an easily interpretable aromatic pattern (6.7 to 7.2 ppm; 3H) identical to that of voacangine (VI) and voacristine (V).

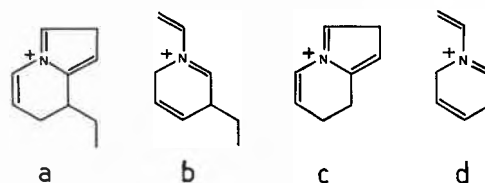
In contrast to the NMR spectra of (V) and (VI), there is no signal in the high-field region assignable to an aliphatic methyl group.

Another feature of this spectrum is the clear-cut separation between the signals of the protons on carbon atoms non adjacent to N_β or to the aromatic system and

all the remaining protons. This feature was also reported for desethylbogamine (IX) which has a similar structure⁴.

The molecular weight (340 by mass spectrometry) is consonant with the formula C₂₀H₂₄O₃N₂ implying the loss of a C₂H₄O fragment from voacristine (V) and the presence of 10 unsaturations as in V.

The mass spectrum (fig. 2) further confirms that the indolic part of the molecule remained unchanged: the characteristic ions at m/e 283, 244, 184 and 160 of the spectrum of voacangine³ are also present here. On the other hand, the ions corresponding to 148 (a) and 136 (b) of VI are now found at 120 and 108 m.u. and may be respectively visualised as (c) and (d).



All the above physical evidence clearly indicates that the isolated compound is desethylvoacangine (VIII).

The second compound (yield 1.4%) was isolated by preparative thin-layer chromatography (silicagel F254 Merck, ethyl acetate) from a counter-current distribution fraction of lower partition coefficient ($K = 0.2$) and appeared to be a dehydrovoacangine: the molecular weight (366 by mass spectrometry) is compatible with the formula C₂₂H₂₈O₃N₂.

³ H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D. H. WILLIAMS, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. I: *Alkaloids*, Holden-Day Inc., 1964.

⁴ J. W. HUFFMAN, C. B. S. RAO and T. KAMIYA, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 697.

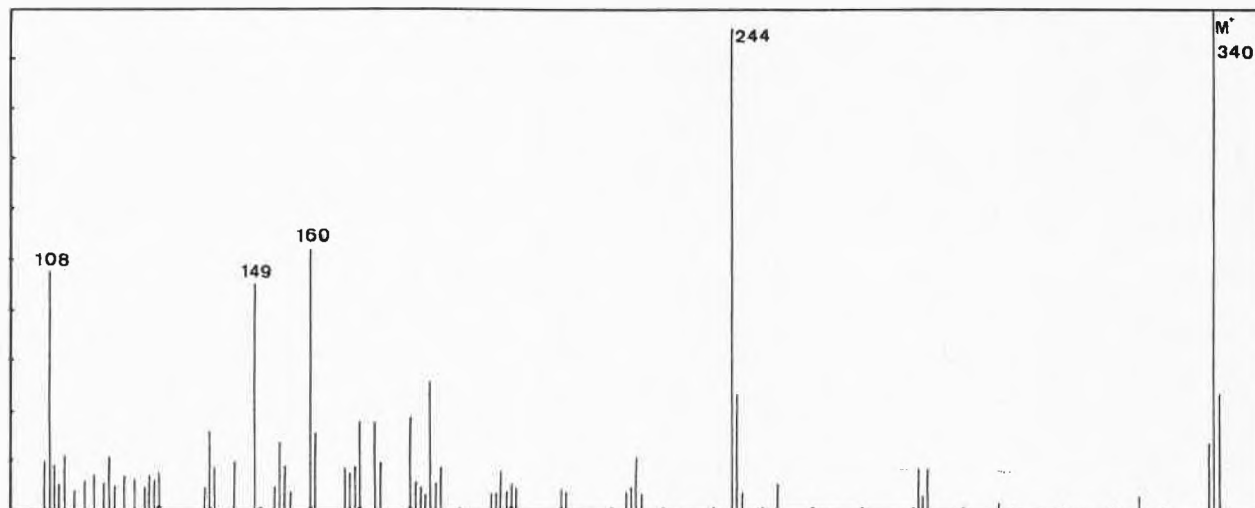


Fig. 2. Mass spectrum of desethylvoacangine (VII)

The UV spectrum is indicative of an indole derivative: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 222 (log ϵ : 4.28), 285 (3.81), 289 (sh., 3.79) and 296 nm (sh., 3.74); λ_{\min} : 253 nm (3.54).

The NMR spectrum allows to determine the nature and location of the additional unsaturation (as compared with voacangine): this spectrum shows two singlets (3H each) at 3.70 (CO_2CH_3) and 3.85 ppm (aromatic OCH_3), the characteristic aromatic pattern (3H; 6.7 to 7.2 ppm) identical to that of voacangine and two signals corresponding to an ethylidene side-chain: a quarted centered at 5.30 ppm (1H; $J = 7$ cps) and a doublet ($J = 7$ cps) centered at 1.6 ppm showing further splitting.

Accordingly, this compound appears to be 4,20-dehydrovoacangine (VIII).

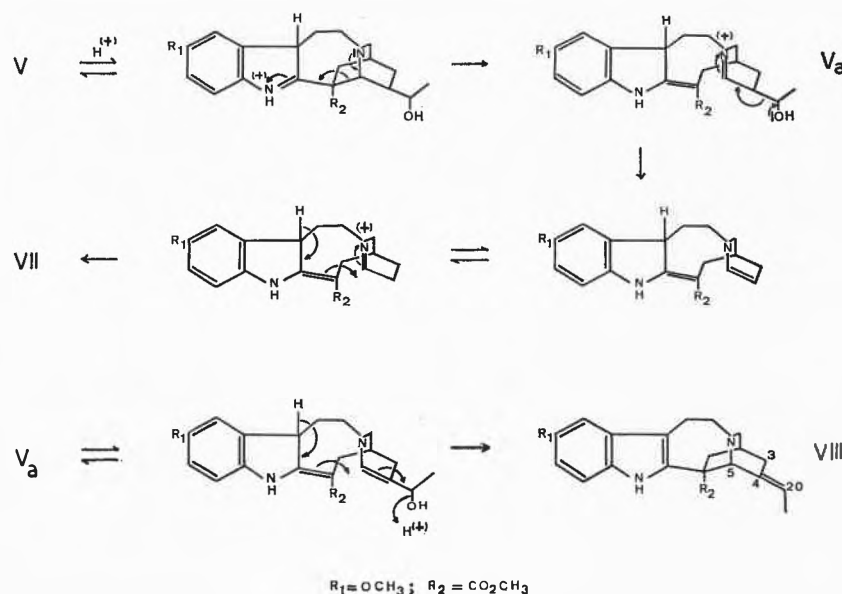
As it is well known that the formation of the fragment ions of the *Iboga* type alkaloids requires extensive hydrogen rearrangements³, it is not surprising that the frag-

mentation pattern of 4,20-dehydrovoacangine, like that of catharanthine (3,4-dehydrocoronaridine), presents a very intense peak at 122 m.u. and a smaller one at 135 m.u. (the major peaks at 124 and 136 m.u. of the spectrum of voacangine³ are lacking in both preceding spectra).

A reasonable mechanism explaining the formation of desethylvoacangine (VII) and 4,20-dehydrovoacangine (VIII) from voacristine (V) is shown in the following chart.

Acknowledgments

The authors wish to thank Professor R.H. MARTIN for his stimulating interest. They also thank the "Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture" (A.G.), the "Fonds National de la Recherche Scientifique" (C.H.) and the "Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective" for financial support.



A. GOLDBLATT, C. HOOTELE*
and J. PECHER

Service de Chimie Organique, Fac. Sc.,
Université Libre de Bruxelles,
50, Avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles 5
(Belgique)

* Chargé de Recherches du Fonds National de la Recherche Scientifique.

³ K. BIEMANN, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, 1962.

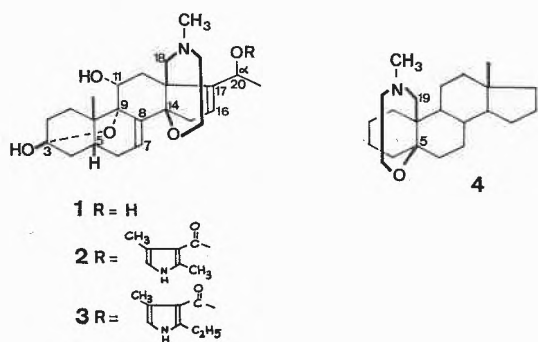
Die Partialsynthese von 5 β ,19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden¹

Summary

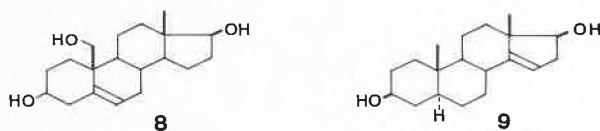
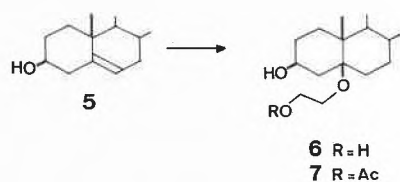
The synthesis of the novel bridged title compound **34** is described. The reaction sequence will serve as a model for a partial synthesis of Batrachotoxinin A (**1**).

Im Verlaufe der letzten Jahre isolierten WITKOP und Mitarbeiter aus der Haut des kolumbianischen Frosches *Phylllobates aurotaenia* die vier Steroidalkaloide Batrachotoxinin A (**1**), Batrachotoxin (**2**), Homobatrachotoxin (**3**) und Pseudobatrachotoxin²⁻⁴. Die röntgenographische Strukturauflösung ergab für **1** die Struktur eines 3 β ,11 α ,20 α -Trihydroxy-3 α ,9 α -oxido-14 β ,18-(epoxyäthano-N-methylimino)- $\Delta^{17,16}$ -pregnadiens⁴⁻⁵. Auf Grund von umfangreichen spektroskopischen Studien wurden die beiden Alkaloide Batrachotoxin (**2**) und Homobatrachotoxin (**3**) als C-20-Veresterungsprodukte von **1** mit 2,4-Dimethyl- bzw. 2-Äthyl-4-methyl-pyrrol-3-carbonsäure identifiziert⁶. Die Strukturzuordnung für **2** und **3** konnte in der Folge partialsynthetisch, durch Veresterung von **1** mit den entsprechenden Pyrrol-carbonsäuren und im Falle von **2** zusätzlich durch alkalische Hydrolyse (\rightarrow **1**) bestätigt werden⁶. Die Struktur des extrem labilen Pseudobatrachotoxins, das unter Aufnahme von einem Äquivalenten Wasser spontan in **1** übergeht, bleibt dagegen weiterhin unbekannt.

Die beiden Pyrrolester **2** und **3** zeigen neben einer sehr hohen Toxizität (z. B. **2**: $DL_{50} = 2\gamma/\text{kg}$ Maus) in noch weit geringeren Dosen interessante cardiotonische Wirkungen⁶. In chemischer Hinsicht einmalig ist die 14 β ,18-Ep-oxyäthano-N-methylimino-Gruppierung der Batrachotoxine, durch die sie sich von allen andern Steroidalkaloiden unterscheiden.



Die nachfolgenden Ausführungen aus einer noch nicht abgeschlossenen Modellreihe befassen sich mit ersten Studien zum partialsynthetischen Einbau derartiger Ep-oxyäthano-N-methylimino-Brücken in einfache Steroidmoleküle. Diese Arbeiten wurden im Hinblick auf eine allfällige Partialsynthese von **1** auf breiter Basis aufgenommen. Im speziellen soll berichtet werden über die Erschließung einer neuartigen Verbindungsklasse (für deren Grundgerüst vgl. **4**), die im Bereiche der Ringe A und B eine zu **1-3** analoge Überbrückung von C-5 nach C-19 aufweist.



Mit unsern ersten partialsynthetischen Experimenten in dieser Richtung versuchten wir die Tatsache zu nutzen, daß es möglich ist, an mittels photochemischer Energieübertragung angeregte trisubstituierte Doppelbindungen Alkohole bzw. Wasser anzulagern, unter Ausbildung von tertiären Äthern bzw. Alkoholen⁷. In Analogie zu diesen Befunden wurde in einem orientierenden Vorversuch Cholesterin (**5**) in Äthylenglykol als Lösungsmittel in Gegenwart von *o*-Xylol als Sensibilisator mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Dabei ist es in einer außerordentlich langsamen, präparativ jedoch befriedigenden Reaktion gelungen, eine Dihydroxyverbindung zu fassen, deren spektroskopische und analytische Daten auf das zu erwartende Anlagerungsprodukt **6** zutrafen. Durch kurzfristige Behandlung mit Acetanhydrid in Pyridin konnte **6** unter selektiver Veresterung der primären Hydroxylgruppe in das Monoacetat **7** übergeführt werden. Auf Grund einfacher photomechanistischer Überlegungen

¹ Gekürzte Fassung eines Vortrages an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen, 4. Oktober 1969.

² F. MÄRKI und B. WITKOP, *Experientia* 19 (1963) 329.

³ J. W. DALY, B. WITKOP, P. BOMMER und K. BIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 124.

⁴ T. TOKUYAMA, J. DALY, B. WITKOP, I. L. KARLE und J. KARLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1917.

⁵ I. L. KARLE und J. KARLE, *Acta Cryst.* B25 (1969) 428.

⁶ T. TOKUYAMA, J. DALY und B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3931.

⁷ Vgl. dazu z. B. die Anlagerung von Alkoholen an 3-Caren und 1-Menthen durch KROPP⁸ und MARSHALL⁹ sowie die Addition von Wasser an die Δ^5 -Doppelbindung des Cholesterins zum 3 β ,5 β -Dihydroxy-cholestan durch WITKOP¹⁰.

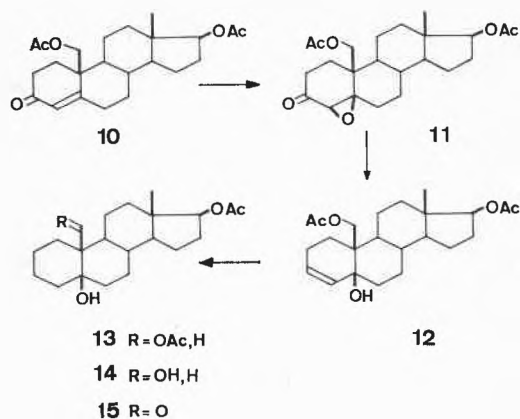
⁸ P. J. KROPP, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4091.

⁹ J. A. MARSHALL und R. D. CAROLL, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4092.

¹⁰ B. WITKOP und J. A. WATERS, *J. Org. Chem.* 1969, im Druck.

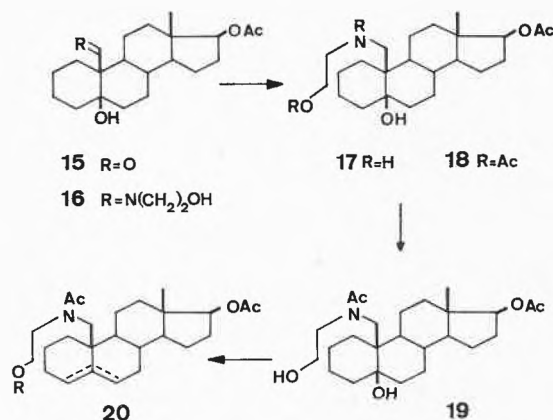
erscheint es plausibel, daß sich die β -Konfiguration der Hydroxylgruppe an C-3 im Verlaufe der Reaktion von 5 nach 6 nicht verändert. Aus der beobachteten intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen dieser Hydroxylgruppe und dem Äthersauerstoff der Seitenkette im Monoacetat 7 ergibt sich bindend eine *cis*-diaxiale Lage der beiden Gruppierungen und unter der oben getroffenen Annahme somit β -Konfiguration der Seitenkette, wie sie im Hinblick auf unser Arbeitsziel benötigt wird.

Da sich die photosensibilisierte Äthylenglykolanlagerung aus zur Zeit noch unbekanntem Gründen weder auf das 19-Hydroxyderivat 8 noch auf das im Hinblick auf eine spätere Batrachotoxin-Synthese bedeutungsvolle 14,15-ungesättigte Steroid 9 übertragen ließ, wurde als Ausgangsmaterial für alle weiteren Versuche der zahlreiche Syntheseverfahren ermöglichende 5β -Hydroxy-19-aldehyd 15 gewählt. Diese Verbindung ließ sich aus dem leicht zugänglichen ungesättigten Keton 10¹¹ bereiten, das vorerst in das Ketoepoxid 11 übergeführt wurde. Die nachfolgende Behandlung von 11 mit Hydrazinhydrat nach WHARTON¹² ergab den ungesättigten Alkohol 12, der durch katalytische Hydrierung in 13 umgewandelt wurde. Milde alkalische Hydrolyse von 13 führte unter selektiver Reaktion der primären Acetatgruppe zum Diol 14. Im Gegensatz zu andern Methoden verlief die Oxydation von 14 zu dem als Ausgangsmaterial für alle weiteren Versuche dienenden Hydroxyaldehyd 15 mit Ag_2CO_3 nach FÉTIZON¹³ praktisch quantitativ.



In einer ersten Versuchsreihe wurde 15 durch Kondensation mit Äthanolamin in die Schiffsche Base 16 übergeführt, die sich mit NaBH_4 zum Amin 17 reduzieren ließ, welches als Triacetat 18 weiter charakterisiert wurde. Eine selektive Hydrolyse der primären Acetatgruppierung von 18 zum Diol 19 gelang durch kurzfristige Behandlung von 18 mit siedender methanolisch-wässriger NaHCO_3 -Lösung. In der Folge konnte je-

doch weder durch Säurebehandlung von 19 noch durch Überführung in das primäre Monomethansulfonat und anschließende Solvolyse ein Ätheringschluß erzwungen werden. In allen diesbezüglichen Versuchen wurde stets zuerst die tertiäre Hydroxylgruppe an C-5 eliminiert unter Ausbildung von Δ^4 - bzw. Δ^5 -ungesättigten Derivaten (vgl. 20).



Es war naheliegend, die Schwierigkeiten eines Ätheringschlusses zu umgehen, indem an Stelle des Äthers 22 primär versucht werden sollte, auf oxydativem Wege ein zyklisches Halbacetal vom Typus 23 bzw. ein Lacton vom Typus 21 zu synthetisieren. Die erste Variante scheiterte vorerst, indem es auch unter Verwendung neuerer Methoden nicht gelang, 19 in präparativ vertretbaren Ausbeuten zum entsprechenden Aldehyd zu oxydieren. Dagegen konnte durch relativ drastische Oxydation von 19 mit CrO_3 erstmals eine im gewünschten Sinne überbrückte Verbindung in Form des Siebenringlactons 21 erhalten werden. Die Verbindung 21 ließ sich jedoch nicht wie beabsichtigt, nach PETTIT¹⁴ – mittels Diboranreduktion – in einer einstufigen Reaktion in den Äther 22 überführen. Dagegen konnte 21 durch Behandlung mit $\text{Li}[\text{Al}(t\text{-BuO})_3\text{H}]$ in siedendem Tetrahydrofuran partiell zum Halbacetal 23 reduziert werden, das sich im System Methanol-Benzol in Gegenwart von trockenem HCl zum Methoxyderivat 24 mit unbekannter Stereochemie der Methoxygruppe veräthern ließ. Zum gleichen Methoxyderivat 24 gelangte man auch auf einem wesentlich kürzeren Wege durch Kondensation von 15 mit 2-Aminoacetaldehyddimethylacetal zur Schiffschen Base 25, NaBH_4 -Reduktion derselben zum Amin 26, Acetylierung zum N-Acetat 27 und säurekatalysierte intramolekulare Umacetalisierung (\rightarrow 24). Umacetalisierungsversuche zur Überführung von 24 in ein entsprechendes Thioalkoxyderivat [24, R = OCH_3 , H \rightarrow R = S-Alkyl, H], das sich reduktiv in den Äther 22 umwandeln ließe, verliefen unter Öffnung des heterozyklischen Ringes, wobei offenkettige Dithioacetale

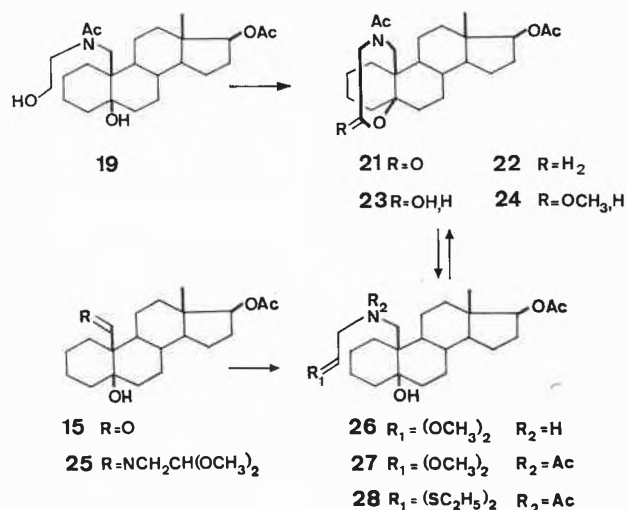
¹¹ E. PFENNINGER, D. E. POEL, C. BERSE, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 772.

¹² P. S. WHARTON und D. H. BOHLEN, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3615.

¹³ M. FÉTIZON und M. GOLPIER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 267 (1968) 900.

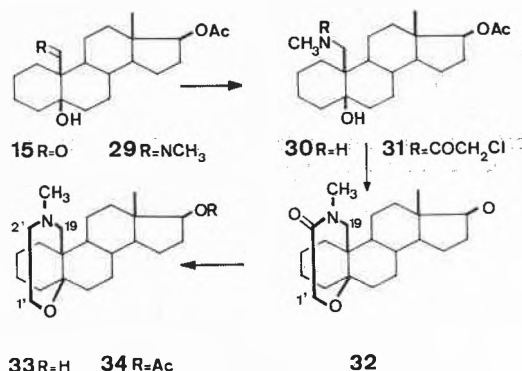
¹⁴ G. R. PETTIT, U. R. GHATAK, B. GREEN, T. R. KASTURI und D. M. PIATAK, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1685 und die dort zitierten Arbeiten.

(vgl. z. B. **28**) entstanden. Anhand von orientierenden Vorversuchen ergab sich auf dieser Basis als letzte, präparativ kaum ergiebige Möglichkeit eine Reduktion von **23** nach **22** mittels Wasserabspaltung und anschließender katalytischer Hydrierung. Auf eine eingehende Ausarbeitung dieser wenig attraktiven Variante wurde bisher zugunsten der im letzten Abschnitt zu besprechenden Reaktionsfolge verzichtet.



Ausgegangen wurde dabei einmal mehr vom Hydroxyaldehyd **15**, der durch Behandlung mit Methylamin in benzolischer Lösung im Bombenrohr bei 100° quantitativ in die N-Methyliminoverbindung **29** umgewandelt werden konnte. Reduktion mit NaBH₄ und Acylierung des resultierenden Methylamins **30** mit Chloracetylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN lieferte das Chloracetylderivat **31**, das sich basisch je nach Reaktionsbedingungen in Ausbeuten bis zu 80% zum Lactamäther **32** zyklisieren ließ. Bei dieser Zyklisation handelt es sich mindestens in formeller Hinsicht um eine intramolekulare S_N2-Substitution des Seitenkettenhalogens durch das im basischen Reaktionsmilieu ausgebildete Alkoxyanion an C-5. Inwieweit die Reaktion durch die benachbarte Carbonylgruppe und/oder das einsame

Elektronenpaar am Stickstoff in günstigem Sinne beeinflusst wird, konnte bisher noch nicht abgeklärt werden. Entsprechende Studien sind jedoch zur Zeit im Gange. Die LiAlH₄-Reduktion von **32** in siedendem Äther lieferte in guter Ausbeute das amorphe 5β,19-Epoxyäthano-N-methylimino-Steroid **33**, das in Form seines O-Acetylderivates **34** charakterisiert wurde.



Mit der Herstellung von **34** ist es erstmals anhand eines Modelles im Bereiche der Ringe A und B der Steroide gelungen, partialsynthetisch eine Ep-oxyäthano-N-methylimino-Brücke aufzubauen, wie sie im Batrachotoxinin A (**1**) und seinen Derivaten **2** und **3** zwischen den Kohlenstoffatomen 14 und 18 vorliegt.

Die besprochenen Resultate sind die Früchte der Arbeit von Herrn Dr. H. BERNER, Frau Dr. L. BERNER-FENZ, Herrn Dr. R. BINDER, Herrn W. GRAF und Fräulein T. GRÜTTER. Die Ergebnisse werden in vollem Umfang an einer andern Stelle publiziert werden¹⁵.

Der J. R. Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

H. WEHRLI

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

¹⁵ H. BERNER, Frau L. BERNER-FENZ, R. BINDER, W. GRAF, Fräulein T. GRÜTTER, C. PASCUAL und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

Generation of Phthalimido-Nitrene and its Reactions*

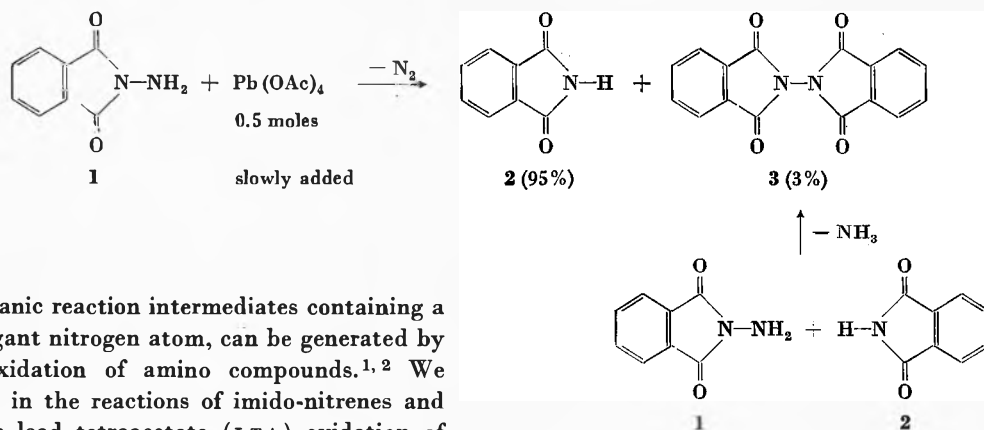
Summary

Depending on the reaction conditions, the oxidation of N-amino-phthalimide (**1**) with lead tetraacetate gave variable amounts of phthalimide (**2**) and of another product for which the structure of 1,4-bis-phthalyl-tetrazene (**6**) is proposed. A possible mechanistic scheme accounting for the products and the effects is discussed. A singlet character of the intermediate phthalimido-nitrene (**4**) is suggested by the stereospecific addition onto *cis*- and *trans*-butenes and by the exclusive 1,2-addition onto cyclohexa-1,3-diene.

Zusammenfassung

Bleitetraacetat-Oxidation von N-Aminophthalimid (**1**) ergab je nach Reaktionsbedingungen in wechselnden Ausbeuten Phthalimid (**2**) und 1,4-Bisphthalyl-tetrazen (**6**), wofür eine Mechanismushypothese aufgestellt wird. Stereospezifisch und ausschließlich 1,2 erfolgende Addition an Olefine deutet auf Singlett-Charakter des intermediären Phthalimido-Nitrens (**4**).

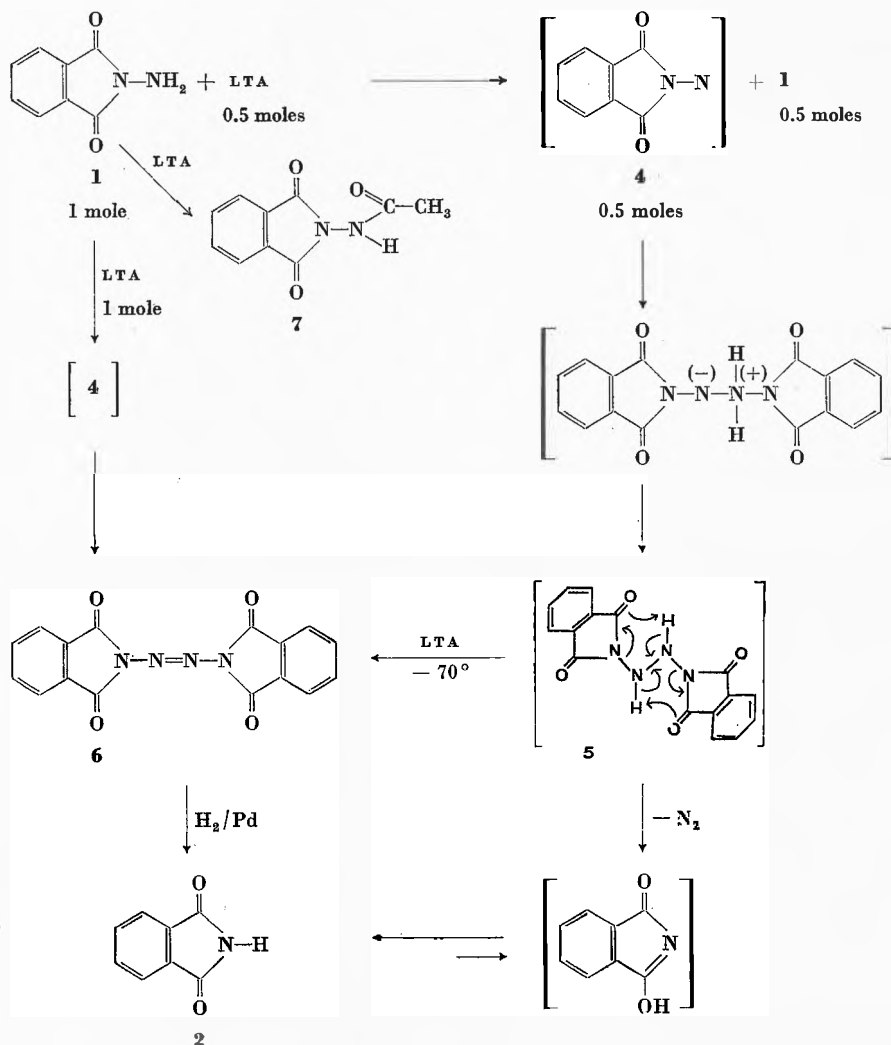
* Preliminary communication, presented at the meeting of the Swiss Chemical Society in St. Gallen, October 4, 1969.



Nitrenes, organic reaction intermediates containing a neutral monoligand nitrogen atom, can be generated by two-electron oxidation of amino compounds.^{1,2} We were interested in the reactions of imido-nitrenes and report here the lead tetraacetate (LTA) oxidation of N-amino-phthalimide (1), with results partially similar to independent work recently published by Rees and coworkers.³

On slow addition, only half a mole of LTA was consumed at room temperature. The products were 95% of phthalimide (2) and half a mole of nitrogen. Phthalimidophthalimide (3), generated as a by-product (3%), was established to be the result of a *trans*-imidation reaction between 1 and already formed 2 with loss of ammonia.

A possible mechanistic scheme for the unexpected formation of 2—formally a desaminated reduction product under oxidative conditions—first involves oxidation of only half a mole of 1 to phthalimido-nitrene (4). The latter then adds to the amino group of the remaining molecules of 1. Subsequent hydrogen migrations with concurrent N₂ elimination *via* a tetrazane (5) give the enol form of phthalimide (2).



¹ R. S. ABRAMOVITCH and B. A. DAVIS, *Chem. Rev.* 1964, 149; C. G. OVERBERGER, J.-P. ANSELME and J. G. LOMBARDINO, *Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds*, The Ronald Press Company, New York 1966.

² R. S. ATKINSON and C. W. REES, *Chem. Comm.* 1967, 1230.

³ D. J. ANDERSON, T. L. GILCHRIST, D. C. HORWELL and C. W. REES, *Chem. Comm.* 1969, 146.

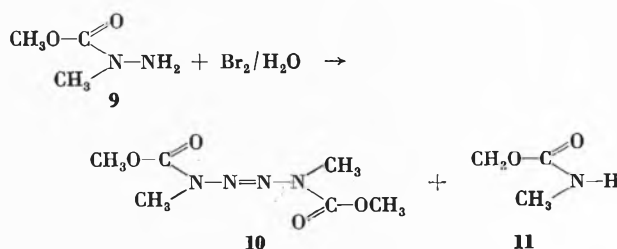
Since we were unable to isolate the postulated tetrazane (5) we tried to obtain evidence for its existence by observing the effect of modified reaction conditions on the products: Treatment of **1** with one mole of LTA, rapidly added at room temperature, gave 55% of 1,4-bis-phthalyl-tetrazene (**6**), only 20% of **2**, 15% of N-acetyl-amino-phthalimide (**7**) and 5% of **3**, whereas slow addition of one mole of LTA at -70° produced 12,5% of **6**, 65% of **2**, 12,5% of **7** and 2,5% of **3**.

The former conditions possibly accelerate the oxidation of **1** to **4**, at the same time suppressing the addition of **4** to **1**; thus the dimerization of the nitrene (**4**) becomes the major reaction, as known for other nitrenes.¹ In the latter conditions, the 1,5-hydrogen shifts in **5** might be slowed down, leaving the tetrazane (**5**) available for further oxidation by the second half of the LTA. The N-acetyl-amino-phthalimide (**7**) may be a by-product of the primary oxidation of **1** by LTA.

The structure of the 1,4-bis-phthalyl-tetrazene (**6**), mp. 263–268°d., is supported by its spectroscopic properties: IR (KBr): 1788 m, 1744 st, 1605 m, 1468 m cm^{-1} ; NMR (100 Mc in CF_3COOH): 8.08/sym. m δ ; UV (CH_2Cl_2): max. 337 (2500), 268 (37000), 251 (28100) nm (ϵ); MS: m/e 320 (M^+), 292 (M^+-28), particularly when compared with those of phthalimide (**2**) IR (KBr): 1780 m, 1745 st, 1610 m, 1470 m cm^{-1} ; NMR (60 Mc in *d*-DMSO): 3.42 broad/s (1 Pr), 7.82/sym. m (4 Pr) δ and of 1,4-dicarbomethoxy-1,4-dimethyl-tetrazene (**10**) IR (KBr): 1718 st cm^{-1} ; NMR (60 Mc in CDCl_3): 3.39/s (6 Pr), 3.89/s (6 Pr) δ ; UV (CH_2Cl_2): max. 270 (18400), 255 (14050) nm (ϵ); MS: m/e 204 (M^+), 176 (M^+-28). A remarkable feature of the mass spectra of both acyl-

tetrazenes (**6** and **10**) is the loss of 28 mass units (N_2) indicating recombination of the remaining parts of the molecule. Additional support for the structure of **6** came from the catalytic reduction, which yielded 55% of **2**, possibly *via* **5** as described above, and 30% of a by-product, mp. 200–210°d.

For the comparison mentioned, we prepared the diacyl-tetrazene (**10**)⁴, to our knowledge the only acyl-tetrazene (along with its ethyl homologue) described so far. The spectroscopic data support the structure of **10**, proposed in 1890.⁵ In our hands, the described⁴ bromine oxidation of (**9**) gave, besides (**10**) (18%), also 25% of methyl-N-methylcarbamate (**11**), possibly formed by the same mechanism as proposed above for the formation of **2** from **1**.



A similar mechanism probably obtains for the formation of tetraphenylpyridone during LTA-oxidation of 1-amino-3,4,5,6-tetraphenylpyrid-2-one observed by REES.⁶

⁴ M. H. J. BACKER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 31 (1912) 142.

⁵ M. KLOBBIE, Thesis, Leiden 1890.

⁶ C. W. REES and M. YELLAND, *Chem. Comm.* 1969, 377.

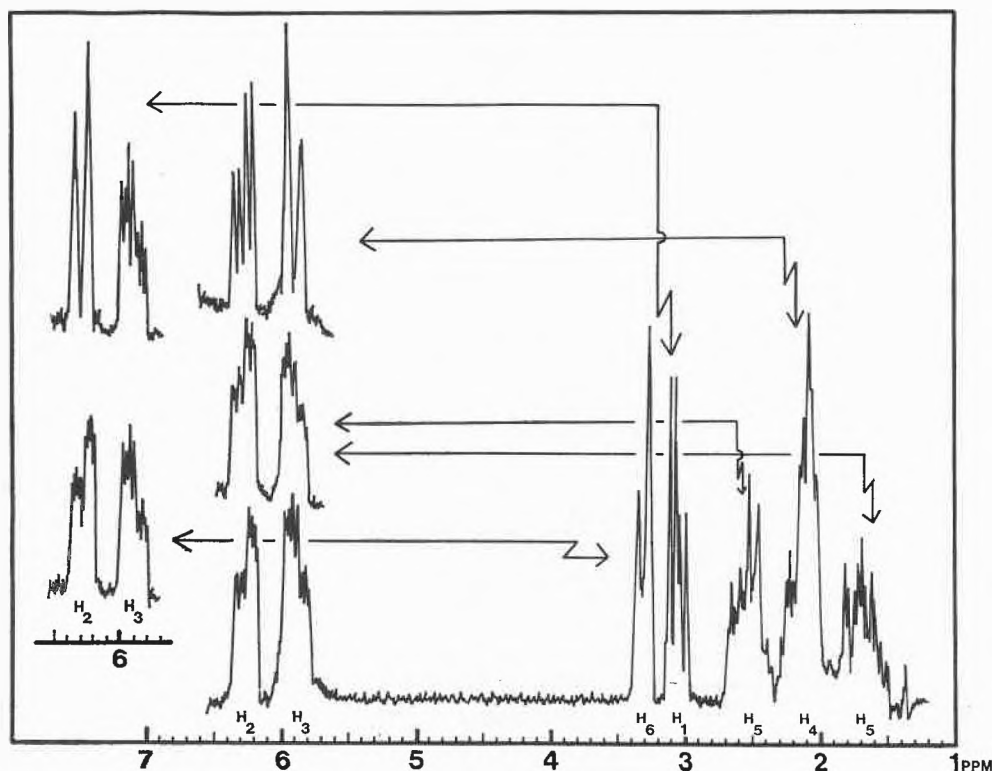
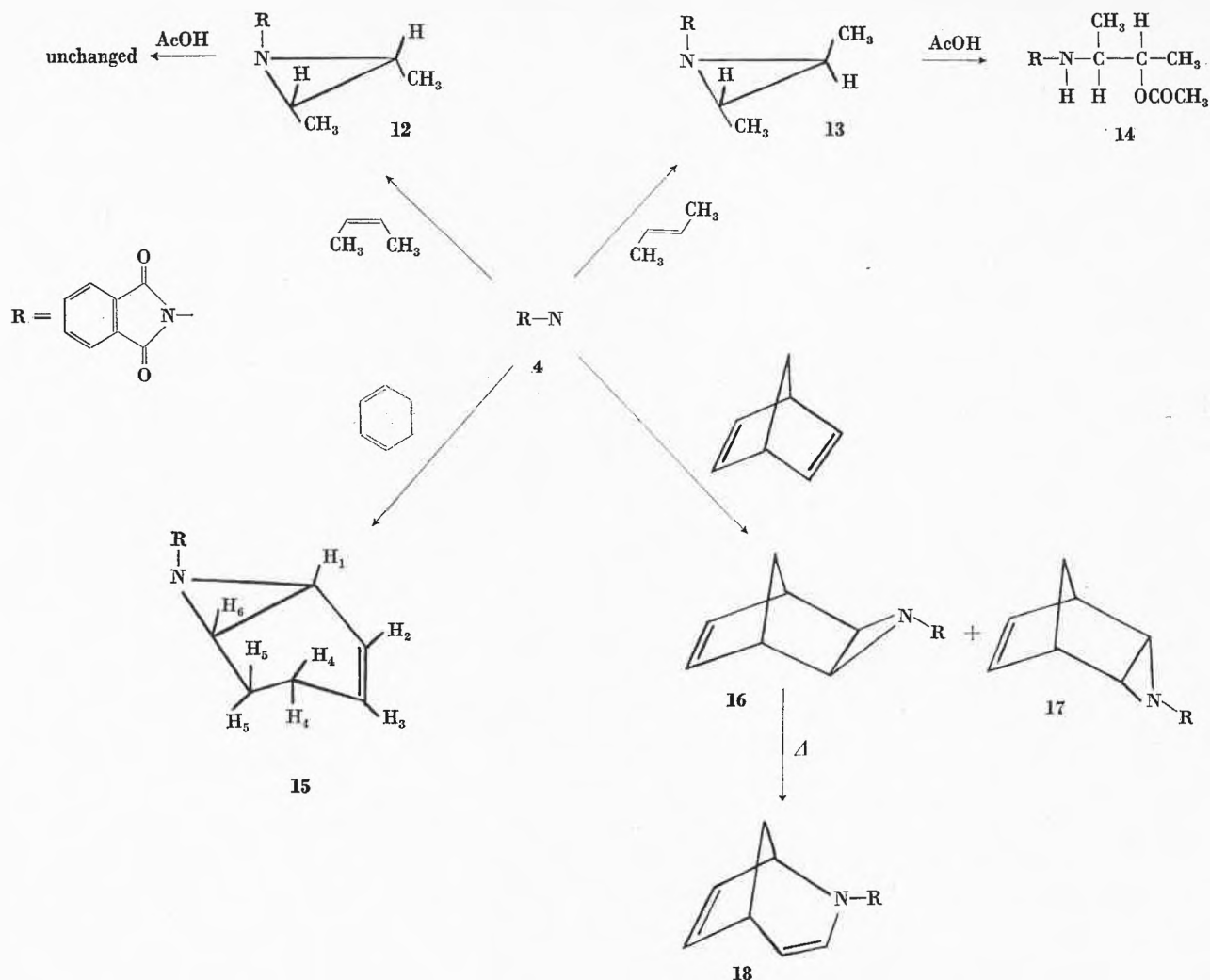


Fig. 1. 100 Mc-NMR Spectrum of 7-Phthalimido-7-azabicyclo(4.1.0)hept-2-ene (**15**) in Nitrobenzene (int. TMS = 0)



Oxidation of **1** in presence of *cis*- and *trans*-2-butene yielded stereospecifically 53% of 1-phthalimido-*cis*-2,3-dimethyl-aziridine (**12**), mp. 101°, UV (EtOH): max. 270 (8360), 230 (29000) nm (ϵ); NMR (100 Mc in CDCl_3): 1.42/d, $J = 5$ (6 Pr), 2.48 to 2.80/m (2 Pr), 7.70/sym. m (4 Pr) δ (Hz) and 51% of 1-phthalimido-*trans*-2,3-dimethyl-aziridine (**13**), mp. 65–66°, UV (EtOH): sh. 270 (5950), max. 236 (25040) nm (ϵ); NMR (100 Mc in CDCl_3): 1.31/d, $J = 5.7$ (3 Pr), 1.43/d, $J = 5.7$ (3 Pr), 2.43/d \times q, $J = 5.7 \times 5.7$ (1 Pr), 2.74/d \times q, $J = 5.7 \times 5.7$ (1 Pr), 7.72/sym. m (4 Pr) δ (Hz). Interestingly, reaction of the *trans*-aziridine (**13**) with acetic acid in dichloromethane at room temperature during 24 hr. gave 85% of 2-(N-amino-phthalimido)-3-acetoxy-*n*-butane (**14**), mp. 84–87°, NMR (60 Mc in CDCl_3): 1.17/d, $J = 7$ (3 Pr), 1.30/d, $J = 7$ (3 Pr), 2.02/s (3 Pr), 3.49/d \times q, $J = 3 \times 7$ (1 Pr), 4.32/s (1 Pr), 4.95/d \times q, $J = 3 \times 7$ (1 Pr), 7.78/sym. m (4 Pr) δ (Hz), whereas the *cis*-aziridine (**12**) remained unchanged under the same conditions.

The NMR results for the two aziridines (**12** and **13**), with respect to the slow inversion of the aziridine-nitrogen, were entirely analogous to those reported by ATKINSON⁷ with similar compounds.

Addition of (**4**) to 1,3-cyclohexadiene took place in a 1,2-fashion to yield 12% of 7-phthalimido-7-aza-bicyclo(4.1.0)hept-2-ene (**15**), mp. 123,5–124,5°, UV (EtOH): max. 293 (1310), 239 (28500) nm (ϵ); NMR see Fig. 1).

The stereospecific additions (**12** and **13**) and the exclusive 1,2-addition (**15**) suggest that the reactions are synchronous, i.e. the imido-nitrene (**4**) is a singlet.²

Addition of the nitrene (**4**) to bicyclo(2.2.1)heptadiene gave mainly the *exo*-aziridine (**16**) (52%), mp. 132–135°, and some *endo*-aziridine (**17**) (3,5%), mp. 171,5–172,5°, both characterized by their NMR-spectra. The *endo*-aziridine (**17**) was stable up to 180°, whereas the *exo*-isomer (**16**), after heating for 40 minutes at 120°, rearranged to 2-phthalimido-2-aza-bicyclo(3.2.1)octa-3,6-diene (**18**), recognized by its NMR-spectrum (compare with similar compounds⁸) but not isolated in pure form.

We thank the Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung for its support of this work.

L. HOESCH* and A. S. DREIDING

Organisch-Chemisches Institut, Universität Zürich
Rämistrasse 76, Zürich

* Sandoz predoctoral fellowship 1964–1966.

⁷ R. S. ATKINSON, *Chem. Comm.* 1968, 676.

⁸ A. C. OEHLISCHLAGER and L. H. ZALKOW, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4205.

Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des ions argent dans le chlorure d'argent*

Summary

Self-diffusion coefficients of silver in silver chloride single crystals were measured with a radioactive tracer and from ionic conductivity by the EINSTEIN relation.

A method of calculating the self-diffusion coefficient of a radioactive tracer is given and a very simple device for the measurement of ionic conductivity at room temperature is described.

In the presence of colloidal silver, the coefficient of diffusion is much smaller than in pure crystals. A mechanism is proposed.

Lors de précédents travaux sur le développement électrolytique de plaques minces d'halogénures d'argent^{1, 2, 3}, nous avons montré qu'un brusque éclaircissement lumineux (flash) provoquait un abaissement très marqué de l'intensité du courant de développement (pouvant atteindre 40%) dans le cas où les plaquettes cristallines contenaient une petite proportion d'argent métallique sous forme colloïdale ou micellaire. L'argent métallique est donc très important car il peut agir comme trappe à électrons lors de la photolyse et servir de centre de sensibilité dans la formation de l'image latente suivant le mécanisme de GURNEY et MOTT⁴.

Nous avons, dans cette optique, cherché à étudier son effet sur la mobilité des porteurs de charges et en particulier sur celle des ions argent dans le chlorure d'argent.

Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes : la première consiste à suivre la diffusion du ion argent au moyen d'un traceur radioactif et la deuxième est une mesure de la conductivité ionique du chlorure d'argent qui, dans ce cas, est directement liée à la diffusion des ions argent.

Il est connu que dans les halogénures d'argent seul l'ion argent est mobile, c'est-à-dire que la mobilité des ions halogénure est négligeable (environ 1000 fois plus petite) par rapport à celle des ions argent. D'autre part, ce sont les défauts structurels qui rendent possible le mouvement des ions à l'intérieur du réseau cristallin. Et dans les halogénures d'argent, il semble maintenant certain que les défauts de FRENKEL sont pratiquement les seuls présents, sauf au voisinage du point de fusion où apparaîtrait une minorité de défauts de SCHOTTKY (quelques %).

Le mouvement d'un ion ou d'un atome dans un solide peut s'effectuer de différentes manières (échange direct, échange lacunaire, saut interstitiel, etc...); dans les halogénures d'argent il a été montré que le mécanisme le plus

probable était le mécanisme dit «interstitiel indirect colinéaire» un ion normal du réseau est chassé par un ion interstitiel voisin et passe lui-même en position interstitielle. Ce mécanisme est le plus fréquent car il requiert une faible énergie d'activation : 0.15 eV⁵.

Plusieurs travaux ont été effectués par d'autres auteurs sur le mouvement des ions argent dans les halogénures d'argent, mais tous ont été faits à une température élevée (100°C ou plus) c'est-à-dire dans le domaine dit intrinsèque où la concentration en défauts est sujette à une constante d'équilibre. La limite inférieure de ce domaine se situe autour de 150°C pour le chlorure d'argent. A la température ambiante les travaux sont pour ainsi dire inexistant. Malgré les difficultés d'interprétation, il nous a semblé intéressant d'effectuer des mesures à la température ordinaire, donc dans les conditions où se produisent les processus photographiques.

Nous avons préparé les cristaux de chlorure d'argent à partir de la poudre sèche dans un dispositif schématisé sur la figure 1. Il s'agit du principe décrit par BRIDGMANN⁶ et modifié pour nos

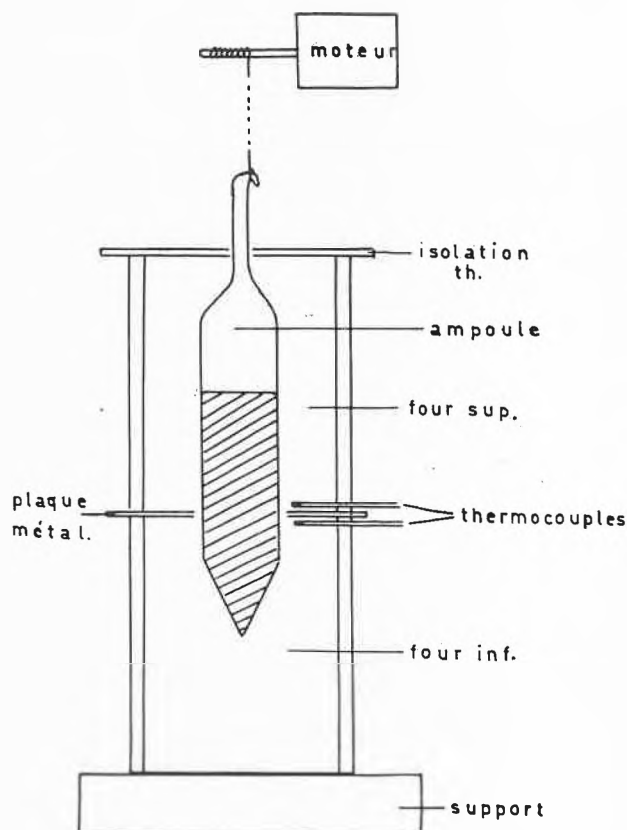


Figure 1. Dispositif pour la préparation de monocristaux de chlorure d'argent sous atmosphère contrôlée

* Communication préliminaire présentée à l'Assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à St-Gall, le 4 octobre 1969.

¹ R. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 56, 105.

² J. G. FERNANDEZ-GARCIA, R. STEIGER, M. GUILLEMIN et CH. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 175.

³ J. G. FERNANDEZ-GARCIA, M. GUILLEMIN et CH. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1639.

⁴ R. W. GURNEY et N. F. MOTT, *Proc. Roy Soc.* 164 (1938) 151.

⁵ J. TELTOW, *Ann. Physik* 5 (1949) 63.

⁶ P. W. BRIDGMANN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 60 (1925) 303.

besoins. L'ampoule, scellée sous atmosphère contrôlée, descend lentement (1–2 mm/h) du four supérieur, qui se trouve à une température dépassant de quelques degrés le point de fusion du AgCl, dans le four inférieur dont la température se situe légèrement en-dessous du point de fusion. La cristallisation du produit en fusion s'amorce dans la pointe de l'ampoule et s'étend à toute la masse lorsque tout le sel a pénétré dans le four inférieur. Après lent refroidissement, la masse obtenue est débitée en disques de quelques millimètres d'épaisseur qui sont polis sur du velours imprégné de cyanure de potassium.

Nous avons préparé ainsi trois qualités de cristaux différentes en modifiant la nature du gaz se trouvant dans l'ampoule : sous 1 atmosphère de chlore, à l'air ou encore dotés d'argent colloïdal (1% environ). Ces cristaux contiennent ainsi de l'argent colloïdal en teneur croissante.

Les mesures de diffusion ont été effectuées de la manière suivante: un cristal de AgCl est marqué par échange avec une solution de AgNO₃ contenant des ions Ag^{110m} émetteurs β et γ ($t_{1/2} = 256$ j.), pendant 10–20 h. Le cristal est ensuite lavé soigneusement et abandonné 15 jours environ pour laisser l'argent radioactif diffuser. La répartition de l'argent est alors déterminée au moyen d'un compteur à scintillations par abrasion de couches successives de AgCl. On mesure chaque fois l'activité résiduelle du cristal.

Le calcul du coefficient de diffusion D s'effectue à partir de la première loi de FICK appliquée à notre cas: diffusion linéaire dans un cylindre semi-infini à partir d'une couche radioactive infiniment mince.

$$c = \frac{A_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad (1)$$

où

c = concentration de la substance diffusante [coups/mn cm]
 A_0 = quantité totale de la substance diffusante [coups/mn]
 D = coefficient de diffusion [cm²/sec]
 t = durée de diffusion [sec]
 x = profondeur de propagation [cm]

L'activité résiduelle A après dissolution d'une couche d'épaisseur x est donnée par

$$A = A_0 - \int_0^x c \, dx.$$

Il est ainsi possible d'obtenir la fonction $A_0 - A = f(x)$ dont la dérivée est la courbe $c = f'(x)$. D'autre part on peut assimiler la fonction $A_0 - A = f(x)$ à la fonction d'erreur «erf» que l'on trouve dans les tables.

$$\text{erf} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x'^2} \, dx'.$$

En comparant la fonction $c = f'(x)$ et la fonction $\Phi = f(x')$ (dérivée de la fonction «erf») le rapport des surfaces nous donne la relation suivante :

$$\frac{A_0}{1} = \frac{c_0 x}{(2/\sqrt{\pi}) x'},$$

où c_0 est la concentration de la substance diffusante au point $x = 0$ (figure 2).

En remplaçant c_0 par sa valeur tirée de la formule (1) on trouve

$$D t = \frac{1}{4} (x/x')^2.$$

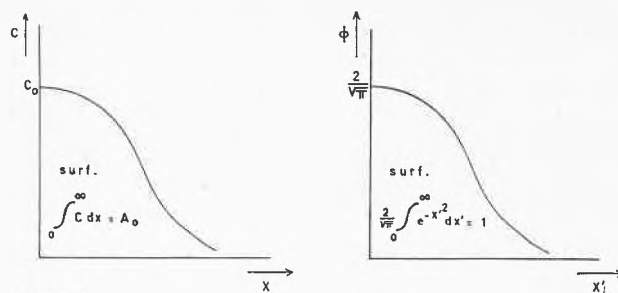


Figure 2

Nous avons évalué d'autre part la valeur du coefficient de diffusion D par la conductivité des cristaux en utilisant la relation d'EINSTEIN :

$$D_\sigma = \sigma \frac{kT}{N e^2},$$

ou σ est la conductivité, k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, N le nombre de sites d'ions argent et e la charge élémentaire.

Afin d'éviter les très grandes difficultés qui se présentent à la température ordinaire si on utilise des électrodes solides (graphite par exemple), nous avons utilisé le dispositif de la figure 3.

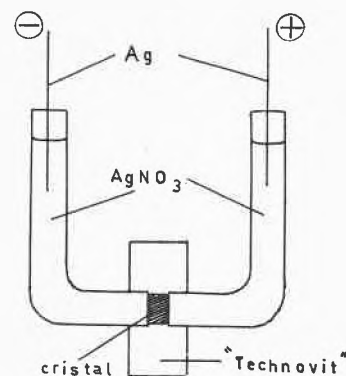


Figure 3. Dispositif pour la mesure de la conductivité

Un cristal de AgCl sert de diaphragme entre deux solutions de nitrate d'argent de même concentration (0.1 M). Cet appareil d'une grande simplicité évite les problèmes de contact entre les électrodes de mesure et le cristal ainsi que des problèmes relatifs à la polarisation. Il s'agit d'un transport d'ions argent de l'anode à la cathode où le cristal ne joue que le seul rôle de conducteur ionique. En appliquant une différence de potentiel et en mesurant l'intensité de courant, on peut trouver la résistance du cristal car dans ce cas la loi d'OHM est applicable. On peut ainsi calculer la conductivité après mesure des caractéristiques géométriques du cristal.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur quelques échantillons.

Cristal	$D_{(\text{traceur})}$ [cm ² sec ⁻¹]	$D_{(\text{conductivité})}$
Sous chlore (1 atm.)	$84 \pm 7 \cdot 10^{-14}$	$23.9 \pm 0.2 \cdot 10^{-14}$
A l'air	$2.0 \pm .3 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-14}$
Doté Ag colloïdal	$1.0 \pm .2 \cdot 10^{-14}$	$0.7 \pm 0.1 \cdot 10^{-14}$

On voit clairement que dans les deux séries de mesures, la présence d'argent colloïdal ralentit considérablement le mouvement des ions argent. L'effet est plus marqué pour la diffusion du traceur, ce qui provient sans doute du fait que seul l'ion argent marqué entre alors en jeu, tandis que dans la mesure de la conductivité d'autres éléments peuvent contribuer au transport du courant. Généralement les valeurs obtenues par conductivité sont plus élevées que celles obtenues par traceur. L'inverse se présente ici. Cela provient sans doute d'un complexe neutre, dont la présence est possible dans un domaine de température extrinsèque, qui contribuerait à la diffusion et non à la conductivité. Pour les cristaux préparés à l'air et qui contiennent de l'argent colloïdal dû à la décomposition thermique, nous avons trouvé quelques résultats dans la littérature qui concordent avec nos mesures⁷. Mais aucun travail n'a été effectué sur des cristaux préparés sous chlore à la pression d'une atmosphère, sans argent colloïdal. Dans ce cas la diffusion peut être jusqu'à environ 100 fois plus rapide.

Nous avons contrôlé la présence et la teneur en argent métallique par des mesures d'absorption lumineuse dans un dispositif spécial (Boule d'ULRICH).

Nous pensons que la présence d'argent métallique peut agir sur les ions argent interstitiels en les attirant, la charge positive se répartirait alors sur la masse de la

particule avec dégagement d'énergie. Si de plus une vacance d'ion argent vient au voisinage de cet ensemble, il y aura neutralisation. L'argent métallique favoriserait ainsi la recombinaison des défauts de FRENKEL.

En mesurant la conductivité à différentes températures (dans un intervalle de 10°) nous avons calculé une énergie d'activation. Il est frappant de constater que pour les cristaux contenant de l'argent métallique, l'énergie d'activation est plus grande, ce qui signifie que le mouvement des ions argent requiert plus d'énergie. Cela est donc en accord avec notre hypothèse.

En conclusion ce travail a montré d'une manière indéniable l'importance de l'argent colloïdal en tant que frein dans le mouvement des ions argent. Il n'est pas une impureté étrangère au sel d'argent puisqu'il se forme spontanément dans la masse cristalline par décomposition thermique (déjà bien en-dessous du point de fusion).

Nous pensons que l'argent colloïdal d'une part et la faible énergie d'activation du mouvement des ions argent interstitiels d'autre part, constituent deux raisons essentielles pour lesquelles les halogénures d'argent occupent une telle place en photographie.

M. GUILLEMIN, CH. G. BOISSONNAS et
J.-G. FERNANDEZ-GARCIA

Laboratoire de Chimie Physique, Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

⁷ W. D. COMPTON, *J. Physic. Chem. Solids* 1 (1956) 191.

Bishomoquinone*¹

Summary

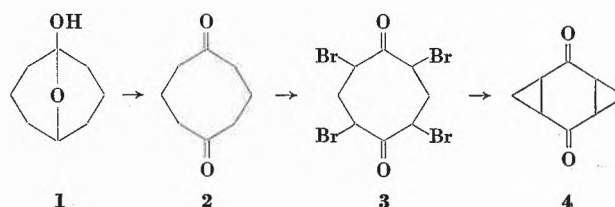
The synthesis of two 2,4,6,8-tetrabromo-cyclooctane-1,5-diones (3a and 3b) and their debrominations with copper to the two isomers of tricyclo(5.1.0.0^{3,5})octane-2,6-dione (bishomoquinone) (4a and 4b) are described. The *anti*- and *syn*-configurations are assigned to 4a and 4b on the basis of certain NMR-signals of the diols (5 and 6) obtained from them by NaBH₄ reduction. The NMR-, IR- and UV-spectra of *anti*- and *syn*-bishomoquinone are discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese von zwei 2,4,6,8-Tetrabromo-cyclooctan-1,5-dionen und deren Umsetzung zu den beiden Isomeren von Tricyclo(5.1.0.0^{3,5})octan-2,6-dion (Bishomochinon) wird beschrieben. Den letzteren wird anhand der NMR-Signale der aus ihnen durch Reduktion gebildeten Dirole die *anti*- und *syn*-Konfiguration zugeordnet. Die NMR-, IR- und UV-Spektren von *anti*- und *syn*-Bishomochinon werden diskutiert.

In the past years, two papers have appeared describing the formation of methyl derivatives of tricyclo(5.1.0.0^{3,5})octane-2,6-dione (4) via the addition of

diazomethane and -ethane to duroquinone^{2,3}. We report here the preparation of the *anti* and the *syn* isomer of the parent compound, bishomoquinone (4), which was not available by the same method.



Cyclooctane-1,5-dione (2)⁴ was treated with four equivalents of phenyl-trimethylammonium tribromide⁵

² W. C. HOWELL, M. KTENAS and J. M. MACDONALD, *Tetrahedron Letters* 1964, 1719.

³ B. EISTERT, H. FINK, J. RIEDINGER, H.-G. HAHN and H. DÜRR, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3111.

⁴ G. I. GLOVER, R. B. SMITH and H. RAPOPORT, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2003. We are grateful to the Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, for a generous gift of the cyclooctanone 1.

⁵ A. MARQUET, M. DVOLAITZKY, H. B. KACAN, L. MAMLOK, C. OUANNES and J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 1822. --

* Preliminary communication. Presented at the meeting of the Swiss Chemical Society in St. Gallen, October 4, 1969.

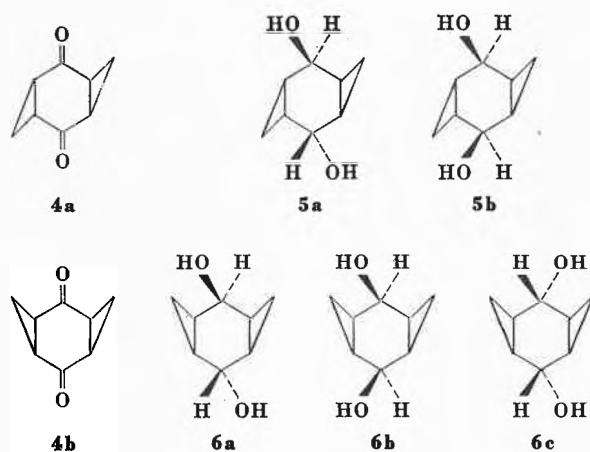
¹ Taken partially from the diploma thesis of J. HELLER, October 1968.

to give two isomers of 2,4,6,8-tetrabromo-cyclooctane-1,5-dione in 53% yield (mixture), **3a** (mp. 225–226°C) and **3b** (mp. 196–198°C). The spectral data (NMR and IR) support the constitution **3**, but do not permit a configuration assignment, save that **3a** is more symmetrical than **3b**.

By heating **3a** with excess copper powder in a high vacuum at 150°C the two isomers of bishomoquinone, **4a** (mp. 179–180°C) and **4b** (mp. 100–101°C), distilled in 70% and 5% yields along with several minor by-products. The same reaction with **3b** yielded 25% **4a** and 13% **4b**.

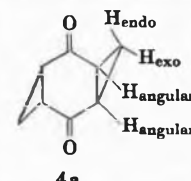
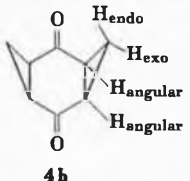
The NMR, IR and UV spectra of the two products (cf. tables 1 and 2) are very similar, supporting the assigned constitution (**4**) and thus their nature as stereoisomers, both with double *cis*-annellation. The mass spectra of **4a** and **4b** show the same peaks with only small variations in the intensities. Characteristic are the molecular peak ($m/e = 136$) and a $M^+ - CO$ peak ($m/e = 108$).

In order to assign the *anti* and *syn* configuration to **4a** and **4b**, the two isomers were reduced with excess NaBH_4 to the diols. Theoretically, the *anti* isomer can give rise to a *trans* (**5a**) and a *cis* (**5b**) diol, whereas the *syn* isomer may lead to a *trans* (**6a**) and two *cis* (**6b** and **6c**) diols.



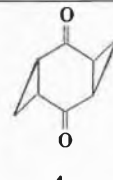
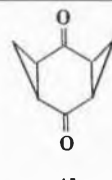
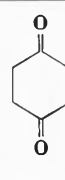
The NMR spectrum (CDCl_3) of the crude reaction mixture obtained by reduction of **4a** shows two separate carbinol-proton (>CHOH) signals at $\delta = 4.41$ and 4.27 ppm (6:4); the same (CD_3COCD_3) obtained from **4b** exhibits three such signals at $\delta = 4.60$, 4.21 and 4.01 ppm (9:2:1). These facts suggest the *anti* configuration for **4a** and the *syn* configuration for **4b**. This is confirmed by the splitting of the carbinol-proton NMR signal ($\delta = 4.27$ ppm) of one of the diols (mp. 105–106°), isolated from the reduction of **4a**, into a double doublet ($J = 5.1$ and 2.8 Hz) since only in the *anti* configured diols (**5**) the chemically equivalent carbinol-hydrogens are in non equivalent relationship with their respective two vicinal hydrogens.

Table 1. NMR Data of *anti* (**4a**) and *syn* (**4b**) Bishomoquinone (δ -values in ppm relative to TMS int.)

Solvent				
	CDCl_3	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_6
H_{endo}	1.23	0.37	1.89	0.97
H_{exo}	1.65	0.62	1.37	0.35
$\text{H}_{\text{angular}}$	2.05	1.29	2.26	1.65
J_{geminal}	- 5.3 Hz		- 5.6 Hz	
J_{trans}	5.0 Hz		5.4 Hz	
J_{cis}	9.3 Hz		10.0 Hz	

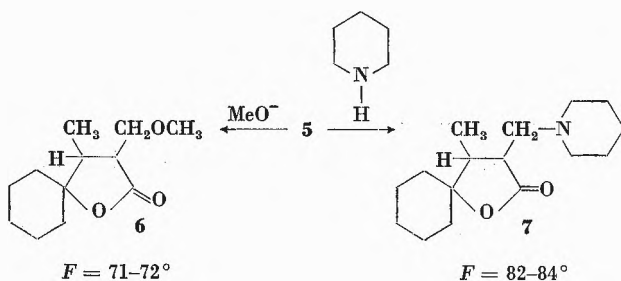
The assignment of the NMR signals of the cyclopropane methylene-protons H_{endo} and H_{exo} is proven directly by their coupling constants with the methine-protons $\text{H}_{\text{angular}}$, the cyclopropane vicinal *trans* coupling con-

Table 2. Infrared and Ultraviolet Data of *anti* (**4a**) and *syn* (**4b**) Bishomoquinone and of Cyclohexane-1,4-dione

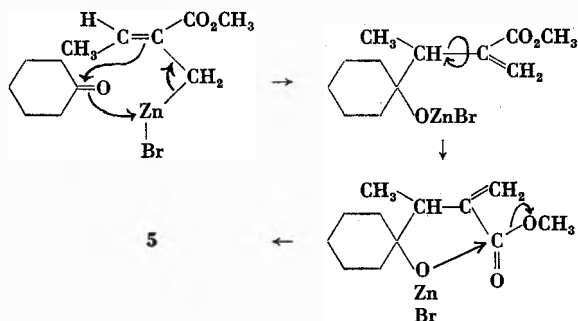
					
		4a	4b		
IR (CHCl_3) (cm^{-1})	Cyclopropane Carbonyl	2994, 1013 1712, 1668	2976, 992 1701, 1678	— 1724	
UV (EtOH)	$n \rightarrow \pi^*$, λ_{max} (ϵ)	271 (57)	280 (47)	281 (29)	
	$n \rightarrow \sigma^{*9,10}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \text{ bei } 220 \text{ nm} \\ \epsilon \text{ bei } 210 \text{ nm} \end{array} \right.$	1700	1040	15
			3400	2400	61

α -méthylène, β -méthyl, $\gamma\gamma$ -pentaméthylène butyrolactone (5): IR (CCl₄): 1760 (C=O); 1665 (C=C); 945, 922-920 (C-H méthylénique) cm⁻¹. RMN (CCl₄): 6,06/d ($J = 2,9$) 1 Pr (H β' *cis*); 5,42/d ($J = 2,8$) 1 Pr (H β' *trans*); 2,69/m ($J = 7,1, 2,9$ et 2,8) 1 Pr (H β); 1,9-1,4/m 10 Pr (5 \times CH₂); 1,15/d ($J = 7,1$) 3 Pr (CH₃); δ (Hz).

La double liaison éthylénique est très réactive vis-à-vis des nucléophiles comme l'ion méthoxy ou la pipéridine et donne les produits d'addition:

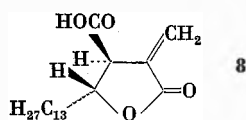


La formation des α -méthylène butyrolactones suppose un intermédiaire cyclique à six centres donnant l'alcoolate puis la lactone par transestérification interne:

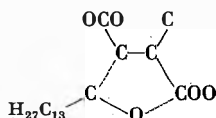


Les autres synthèses³ des α -méthylène butyrolactones sont délicates en raison de la fragilité de la double liaison éthylénique, cette méthode permet donc d'accéder très facilement à ce système que l'on retrouve dans des substances naturelles.

L'acide protolichéstérinique (8) pouvait donc se prêter à une telle synthèse,



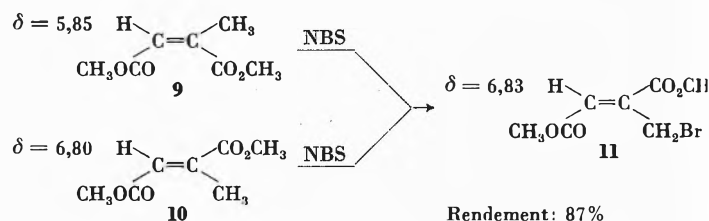
en utilisant l'aldéhyde en C₁₄ (aldéhyde myristique) et le diester bromé en C₅,



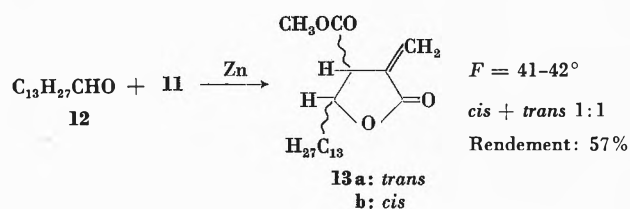
³ E. E. VAN TAMELEN et S. ROSENBERG BACH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3079.

c'est-à-dire le bromomésaconate ou le bromocitraconate de méthyle. La bromation du citraconate (9) ou du mésaconate de méthyle (10) donne toujours l'ester bromé *trans*;

β' -bromomésaconate de méthyle (11): IR (film): 1740-1710 (C=O); 1642 (C=C) cm⁻¹. RMN (CDCl₃): 6,83/s, 1 Pr (H vinyl); 4,72/s, 2 Pr (CH₂Br); 3,89 et 3,83/s et s, 6 Pr (2 \times CH₃); δ (Hz).



La réaction de RÉFORMATSKY entre l'aldéhyde myristique (12) et le bromomésaconate de méthyle (11) donne un mélange équimoléculaire des esters méthyliques des acides protolichéstérinique (13a) et alloprotolichéstérinique (13b):



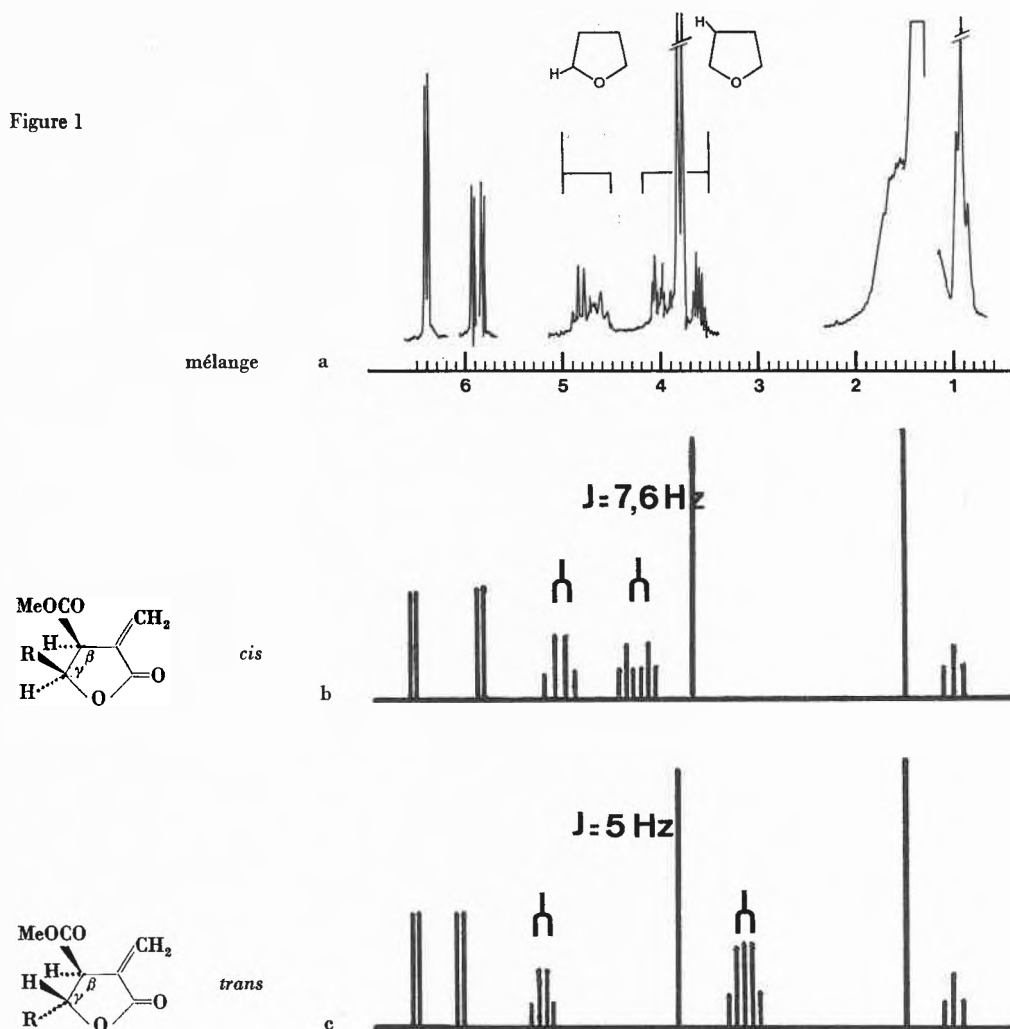
α -méthylène β -carbométhoxy γ -tridécyl butyrolactone (13): IR (CHCl₃): 1760 (C=O lactone); 1740 (C=O ester); 1663 (C=C) cm⁻¹. Le spectre de RMN d'un échantillon (Figure 1 a) contenant des quantités différentes des isomères permet d'attribuer les signaux appartenant à chacun d'eux (Figure 1 b et 1 c):

Les deux protons vinyliques ($\delta = 6,39, 5,91$ et $5,81$), ne présentant pas de couplage gemminé, donnent un couplage allylique avec le H β ($\delta = 4,01$ et $3,59, J = 2,5$ et $2,6$); abstraction faite de ce couplage dans le signal du H β , il reste celui avec le H γ qui est de $7,6$ Hz pour l'un des isomères et de 5 Hz pour l'autre. De même, pour le signal du H γ ($\delta = 4,80$ et $4,65$), en faisant abstraction du couplage avec le dernier méthylène de la chaîne latérale ($J = 5$), on retrouve les mêmes couplages $J\beta\gamma$. Comme il s'agit d'un cycle à cinq atomes, le spectre avec $J\beta\gamma = 7,6$ appartient à l'isomère *cis* et celui avec $J\beta\gamma = 5$ correspond à l'isomère *trans*.

De cette façon, on a pu confirmer que l'acide protolichéstérinique naturel* a la configuration *trans*, en raison de l'identité de son spectre de RMN avec celui déterminé

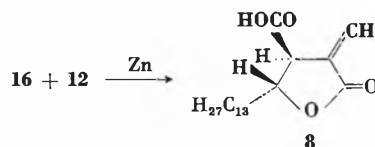
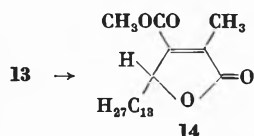
* Nous remercions vivement Messieurs E. E. VAN TAMELEN et J. L. BLOOMER pour l'envoi d'échantillons d'acide protolichéstérinique.

Figure 1



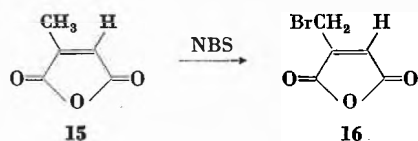
ci-dessus pour l'isomère *trans* (abstraction faite du signal du méthoxy de l'ester).

Des essais d'hydrolyse ou de séparation chromatographique des esters ont conduit à une isomérisation en lichestérinate méthyle (14).



Rendement: 12%

L'acide libre a pu être préparé directement par synthèse à partir de l'anhydride bromocitraconique (16) obtenu par bromation de l'anhydride (15).

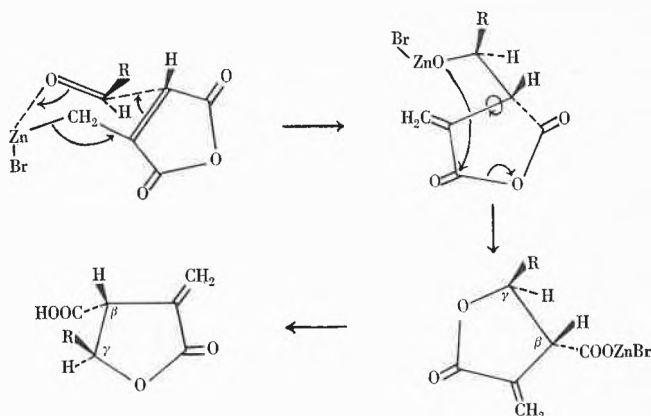


Anhydride bromocitraconique (16): IR (film): 1840, 1785–1770 (C=O); 1645 (C=C) cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 7,03/tr ($J = 1,5$) 1 Pr (H vinyl); 4,30/d ($J = 1,5$) 2 Pr (CH_2Br); δ (Hz).

La réaction de RÉFORMATSKY avec l'aldéhyde myristique (12) donne exclusivement le produit de configuration *trans*: acide protolichestérinique (8) racémique avec un rendement voisin de 12%.

IR (CHCl_3): 1755 (C=O lactone); 1715 (C=O acide); 1660 (C=C) cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 6,42/d ($J = 2,6$) 1 Pr (H vinyl *cis*); 6,00/d ($J = 2,5$) 1 Pr (H vinyl *trans*); 4,79/d, tr ($J = 6$ et 6) 1 Pr (H γ); 3,61/d, tr ($J = 6$ et 2,5) 1 Pr (H β); δ (Hz).

Une telle stéréospécificité dans la réaction peut s'expliquer par un état de transition cyclique où les substituants encombrants sont en position *trans*, à savoir: d'une part la chaîne aliphatique de l'aldéhyde (R) et d'autre part un des carbonyles du cycle de l'anhydride:



La stéréochimie autour de la future liaison $\beta\gamma$ du cycle lactonique est fixée dès la première étape de la réaction; la deuxième étape correspond à la fermeture du cycle et à l'ouverture simultanée de l'anhydride.

Nous remercions le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique et l'O. T. A. N., pour une bourse accordée à l'un de nous (G. G.), qui nous ont permis de réaliser ce travail.

A. LÖFFLER, R. D. PRATT, J. PUCKNAT,
G. GELBARD* et A. S. DREIDING

Institut de Chimie Organique, Université de Zurich

* Attaché de Recherches au C.N.R.S., Thiais (France).

Autoxidation von Cu^I-Komplexen, II¹: Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähligen Stickstoffliganden*

Summary

The autoxidation of cuprous complexes with monodentate nitrogenous bases (L) has been studied spectrophotometrically and by following the O₂-consumption with an oxygen sensor. The proposed mechanism includes two different oxygenated species. CuL₂O₂⁺ is less reactive than CuL₃O₂⁺ by many powers of magnitude which is explained by the fact that CuL₂O₂⁺ has a coordination number of 3, specific for Cu^I, whereas CuL₃O₂⁺ may gain quasiplanar, Cu^{II} specific, symmetry by molecular vibration.

Wir haben vor einiger Zeit über die Autoxidation der 1:2-Komplexe von NH₃ und Imidazol (Im) mit einwertigem Kupfer berichtet¹. Die in jener Arbeit beschriebenen Versuche erlaubten die Feststellung, daß der eigentliche Redoxschritt innerhalb eines vierfach koordinierten Übergangszustandes der Zusammensetzung CuL₃O₂⁺ stattfindet. Einzelheiten des Reaktionsmechanismus, insbesondere die Fragen, ob dem Elektronentransfer vorgelagert irgendwelche Zwischenprodukte auftreten und ob noch andere Übergangszustände als CuL₃O₂⁺ zum Elektronenabtausch führen, konnten damals noch nicht entschieden werden. Seitdem haben wir es unternommen, das Problem der Autoxidation von Cu^I-Komplexen auf breiterer Basis zu untersuchen, die Ergebnisse dieser Studien sollen demnächst zusammenfassend veröffentlicht werden.

In der vorliegenden Arbeit soll der detaillierte Mechanismus der Autoxidation von Cu^I-Komplexen mit einzähligen Stickstoffbasen (L) am Beispiel des N-Methylimidazols (MeIm) als Ligand abgeleitet und anschließend auch für Imidazol und NH₃ verifiziert werden.

Als Ausgangsmaterial an 1-wertigem Kupfer diente das Komplexsalz Cu(CH₃CN)₄ClO₄², als etwa 0,1-M Lösung in CH₃CN. Die übrigen Substanzen waren käufliche Präparate (Fluka, Merck). Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der N-Methylimidazol-Komplexe erfolgte nach schon beschriebenen Methoden³. Die Massenwirkungskonstanten der NH₃- und Imidazolkomplexe sind der Literatur entnommen^{3,4}.



Der Reaktionsverlauf nach (1) oder (2) wurde durch Messen des O₂-Verbrauchs mittels einer O₂-spezifischen Elektrode⁵ oder mit Hilfe von Stopped-Flow-Spektrophotometrie verfolgt. Zwischen (1) und (2), d.h. der Bildung von H₂O₂ oder H₂O als Reduktionsprodukt des Sauerstoffs konnte aufgrund des molaren O₂-Verbrauchs pro Kupfer unterschieden werden. Alle Reaktionen wurden bei 20° und einer Ionenstärke I = 0,2 durchgeführt.

N-Methylimidazol bildet mit Cu^I einen stabilen 1:2-Komplex: $p\beta_2 = 11,45$. Die Autoxidationsgeschwindigkeit ist proportional zu den Konzentrationen an O₂ und Metallion. Durch Zugabe verschiedener Mengen MeIm-hydrochlorid zu einer 6,4 · 10⁻³-M-Ligandlösung konnte das pH zwischen 6,4 und 8,25 variiert werden. Unter diesen Bedingungen konstanter Konzentration an deprotoniertem Liganden ist die Geschwindigkeit der Autoxidation pH-unabhängig.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an deprotoniertem überschüssigem Liganden ist in Abb. 1 dargestellt.

² P. HEMMERICH und C. SIGWART, *Experientia* 19 (1963) 488.

³ T. KADEN und A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2189.

⁴ J. BJERRUM, *Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat.-fys. Medd.* 12 (1934) Nr. 15.

⁵ L. C. CLARK, *Trans. Amer. Soc. Artific. Intern. Organs.* 2 (1956) 41.

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 4. Oktober 1969 in St. Gallen.

¹ I. A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 466.

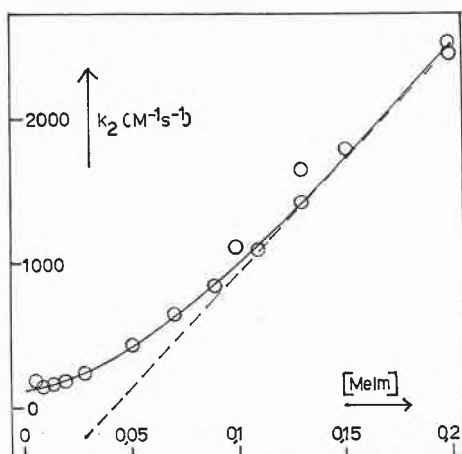


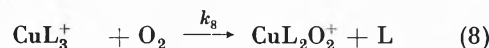
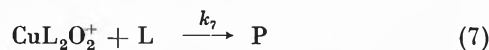
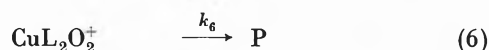
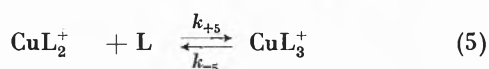
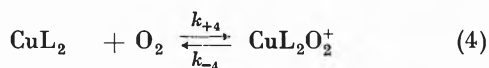
Abb. 1. Autoxidationsgeschwindigkeit von $\text{Cu}(\text{MeIm})_2^+$ als Funktion der Ligandkonzentration. — Theoretische Kurve nach (3), - - - - «beste» Gerade bei hoher Ligandkonzentration

Wie schon bei NH_3 und Imidazol¹ festgestellt wurde, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Ligandkonzentration zu. Mit MeIm als Ligand zeigt die Kurve jedoch einen positiven y -Achsenabschnitt und ist anschließend deutlich gekrümmt. Zur Erklärung des experimentellen Befundes sind die Terme des Geschwindigkeitsgesetzes (3) notwendig. Übereinstimmung mit (3) erhält man durch Berücksichtigung der Einzelreaktionen (4) bis (8).

$$-d[\text{O}_2]/dt \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$= [\text{CuL}_2^+] \cdot [\text{O}_2] \cdot \frac{A + B \cdot [\text{L}] + C \cdot [\text{L}]^2}{D \cdot [\text{L}]} \quad (3)$$

Mit $A = 105 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $B = 1500 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $C = 165000 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $D = 9,3 \text{ M}^{-1}$ kann das experimentelle Material am besten wiedergegeben werden.



In vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen (4), (5) werden die Partikeln CuL_2O_2^+ und CuL_3^+ gebildet, ohne daß diese in faßbaren Mengen auftreten. Durch Steady-State-Näherung dieser zwei Zwischenprodukte erhalten wir mit der Bedingung $k_{-5} \gg k_8 \cdot [\text{O}_2]$ das theoretische Geschwindigkeitsgesetz (9).

$$-d[\text{O}_2]/dt = \frac{\frac{k_{+4} \cdot k_6}{k_{-4} + k_6} + [\text{L}] \cdot \frac{k_{+4} \cdot k_7 + k_{+5} \cdot k_6 \cdot k_8 / k_6}{k_{-4} + k_6} + [\text{L}]^2 \cdot \frac{k_{+5} \cdot k_7 \cdot k_8}{k_{-5} \cdot (k_{-4} + k_8)}}{1 + [\text{L}] \cdot k_7 / (k_{-4} + k_6)} \cdot [\text{CuL}_2] \cdot [\text{O}_2] \quad (9)$$

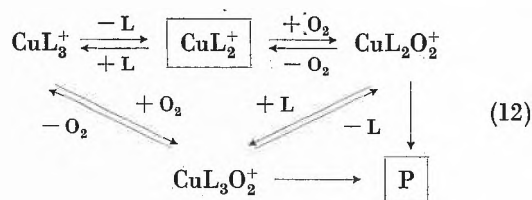


Man wäre vielleicht geneigt, (8) durch eine bimolekulare Redoxreaktion (10) zu ersetzen. Wie leicht abzuleiten ist, müßte jedoch in diesem Falle die Ungleichung (11) gelten, was mit den experimentellen Daten ($B = 1500 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$) in klarem Widerspruch steht.

$$C/D = 165000/9,3 = 18000 < B. \quad (11)$$

Natürlich lassen die Daten nicht ausschließen, daß (10) in beschränktem Maße auch zur Gesamtreaktion beiträgt.

Die Reaktionen (4) bis (8) sind das Minimum dessen, was zur Deutung der beobachteten Kinetik notwendig ist. Wir nehmen jedoch an, daß die zwei Reaktionen (7) und (8) über ein gemeinsames Zwischenprodukt der Zusammensetzung CuL_3O_2^+ verlaufen, wie dies im Reaktionsschema (12) dargestellt ist. Durch Steady-State-Näherung für die drei in (12) auftretenden Zwischenprodukte erhält man einen komplizierten Ausdruck, welcher aber durch geeignete Wahl der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wiederum mit der experimentellen Beziehung (3) in Übereinstimmung gebracht werden kann.



Imidazol und NH_3 bilden mit Kupfer^I Komplexe gleicher Zusammensetzung und ähnlicher Stabilität wie N-Methylimidazol. Ferner verläuft die Autoxidation nach dem weitgehend gleichen Gesetz, nämlich je proportional zur Ligand-, Sauerstoff- und Metallkonzentration sowie unabhängig vom pH^1 .

Es schien uns wichtig, festzustellen, ob auch der Gesamtmechanismus derselbe sei, insbesondere, ob auch die 1:2-Komplexe von NH_3 und Imidazol ohne überschüssigen Liganden langsam mit Sauerstoff reagieren.

In einem Ligand-Metall-Gemisch ändern die Konzentrationen an freiem Metallion und Liganden sowie der verschiedenen Komplexarten mit dem pH , und ihr relativer Anteil kann anhand der Massenwirkungskonstanten errechnet werden. Da die Reaktion selbst pH -unabhängig ist, kann anhand einer pH -Abhängigkeit (s. Abb. 2) die Reaktivität der einzelnen Partikeln berechnet werden (13). Eine erste Kurve in Abb. 2 wurde nach A berechnet unter der Annahme, daß nur das unkomplexierte Kupfer sowie die bereits gefundenen vom 1:2-Komplex und von der freien Ligandkonzentration

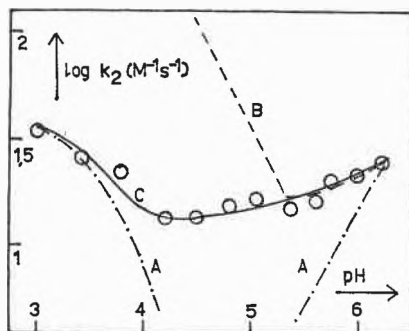


Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Autoxidation im System CuI-Imidazol Kurven A, B und C definiert nach (13). $[Im]_{tot} = 0,05\text{-M}$, $[CuI]_{tot} = 1,44 \cdot 10^{-4}\text{-M}$, $[CH_3CN] = 0,152\text{-M}$

abhängige Reaktion zum Sauerstoffverbrauch beitragen. Eine zweite Kurve erhält man nach B unter der Annahme einer Aktivität des 1:1-Komplexes. Die ausgezogene Kurve C schließlich entsteht unter der offenbar richtigen Voraussetzung, daß der 1:2-Komplex eine eigene Aktivität besitzt.

$$\begin{aligned} v_A &= [O_2] \cdot (k_1 \cdot [Cu^+] + k_2 \cdot [CuL_2^+]) \cdot [L] \\ v_B &= v_A + k_B \cdot [O_2] \cdot [CuL^+] \\ v_C &= v_A + k_C \cdot [O_2] \cdot [CuL_2^+] \end{aligned} \quad (13)$$

Die CuI-Komplexe der drei Monoamine autoxidieren also nach weitgehend demselben Mechanismus. Zumindest existiert in allen drei Fällen dasselbe Sauerstoffaddukt der Zusammensetzung $CuL_2O_2^+$, welches auf zwei verschiedenen Wegen nach (6) und (7) unter Elektronenabtausch zu reagieren vermag. Die Geschwindigkeitskonstanten 2. und 3. Ordnung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt und zeigen eine auch quantitativ weitgehende Ähnlichkeit zwischen den drei Systemen.

Aus den Versuchsergebnissen geht eindeutig hervor, daß bei der Autoxidation von CuI-Komplexen mit Monoaminen der Elektronentransfer vorzugsweise innerhalb einer vierfach koordinierten Partikel der Zusammensetzung $CuL_3O_2^+$ stattfindet. $CuL_3O_2^+$ kann eine meßbare

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten 2. und 3. Ordnung der Autoxidation von CuI-Komplexen mit Monoaminen

Ligand	NH ₃	Imidazol	MeIm
$k_2 (M^{-1}s^{-1})$	18 ± 2	$14 \pm 1,5$	105 ± 10
$k_3 (M^{-2}s^{-1})$	$1,6 \cdot 10^4^a$	$5,5 \cdot 10^3^a$	$1,8 \cdot 10^4$

^a s. 1.

Lebensdauer haben oder einen bloßen Übergangszustand darstellen, wobei die erste Annahme aufgrund der Resultate mit MeIm vorzuziehen ist.

Das Sauerstoffaddukt $CuL_2O_2^+$ kann auch ohne überschüssigen Liganden unter Elektronenabtausch zerfallen, die entsprechende Reaktion ist aber um Größenordnungen langsamer als diejenige, welche in Lösungen mit hoher Ligandkonzentration beobachtet wird. Eine Koordinationszahl 2 mit linearer Ligandanordnung, wie sie für die Komplexe CuL_2^+ anzunehmen ist, vermag also die Autoxidation wirksam zu unterdrücken, während CuL_3^+ sehr rasch mit O_2 zu reagieren vermag. Dies steht im Einklang mit der theoretisch begründeten Forderung (s. z. B. 6), wonach der Übergangszustand der Elektronentransferreaktion eine CuII-ähnliche Struktur besitzen sollte. Die Koordinationszahl 3 des O_2 -Adduktes $CuL_2O_2^+$ ist immer noch typisch für CuI-Komplexe, $CuL_3O_2^+$ dagegen kann leicht durch Molekülschwingungen eine quasiplanare, für CuII spezifische Symmetrie erreichen.

Ob der Geschwindigkeitskonstanten k_2 tatsächlich eine Redoxreaktion innerhalb einer Partikel $CuL_2O_2^+$ zuzuordnen ist oder ob vielmehr der Übergangszustand in diesem Falle als $CuL_2O_2 \cdot H_2O^+$ zu formulieren wäre und das mit konstanter Konzentration vorhandene Wasser die Rolle des vierten Liganden übernimmt, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse natürlich nicht entschieden werden.

A. ZUBERBÜHLER

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

⁶ S. GLADSTONE, K. S. LAIDLER und H. FYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

Kupferkomplexe von Bisamiden, V¹: Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen*

Summary

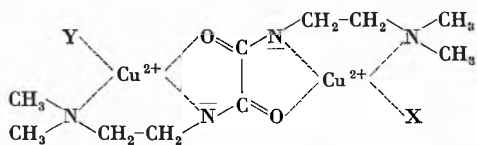
N,N'-Bis-(dimethylaminoethyl)-oxamide forms binuclear copper (II) complexes, which can bind one or two monodentate ligands such as imidazole, pyridine, SCN⁻, CN⁻ and SO₃²⁻. The stability constants of the mixed complexes with imidazole were determined by displacement reactions and calculated with a digital computer. All binuclear compounds show a typical UV-absorption band, which probably arises from the transition of an electron from one copper to the other through a π -electron bridge.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Gleichgewichtsuntersuchungen am System Cu^{2+} -N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid (DEOX)¹. Dabei konnten wir beobachten, daß binukleare Komplexe mit den

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 4. Oktober 1969 in St. Gallen.

¹ A. ZUBERBÜHLER und TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1805.

Strukturen I a-c gebildet werden, wenn man zwei Mol Cu^{2+} pro Mol Ligand mischt und mit NaOH titriert.



I, a: X, Y = H_2O ; b: X = H_2O , Y = OH^- ; c: X, Y = OH^-

Die Komplexe I a-c weisen im UV-Bereich eine für das Cu^{2+} relativ seltene Absorptionsbande auf, die bis jetzt nur beim dimeren $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4^2$, bei einem Cu^{2+} -Polihistidin-Komplex³ und bei einigen Cu-Enzymen⁴ beobachtet wurde. Da man sich über die Natur dieser Absorptionsbande noch keineswegs einig ist, haben wir versucht, weitere binukleare Cu-Komplexe durch Koordination von einzähnigen Liganden an den Stellen X und Y in I zu bilden.

Reagenzien: N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid wurde nach PHILLIPS⁶ hergestellt. Schmp. 123–123,5°. Alle anderen Reagenzien sind p. a. Produkte der Firma Merck.

N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid-dithiocyanato-dikupfer (II)-dihydrat: Beim Mischen einer Lösung von 19 mMol CuSO_4 und 10 mMol DEOX bei pH = 7 mit einer Lösung von 40 mMol KSCN in je 10 ml Wasser, fällt ein grünes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ aus. Schmp. 195–196°. Analyse: berechnet C 28,40%, H 4,77%, N 16,56%, S 12,63%; gefunden C 28,34%, H 4,86%, N 16,34%, S 12,67%. Das IR-Spektrum zeigt neben der Amidbande bei 6,03 μ eine SCN-Bande bei 4,76 μ .

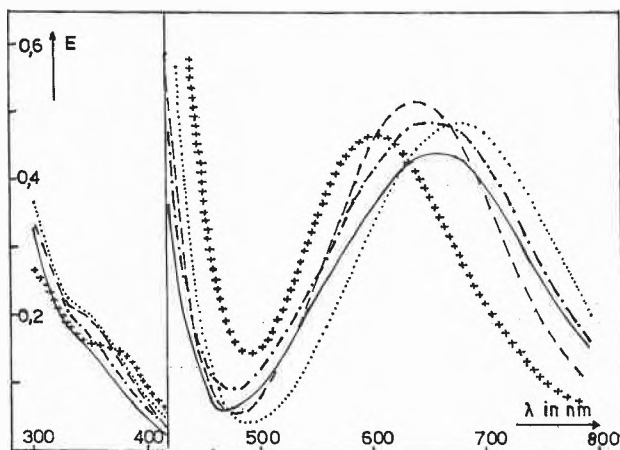


Abb. 1. Spektren verschiedener binuklearer Cu-N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid-Komplexe. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ -M, $[\text{LH}_2] = 8 \cdot 10^{-4}$ -M, pH = 7,5 — (Cu₂L), pH = 9 und [Imidazol] = 10^{-2} -M --- (Cu₂L(IMI)₂, pH = 11 und [Imidazol] = $5 \cdot 10^{-2}$ -M - - - (Cu₂L(OH)(IMI), pH = 7,5 und $[\text{CN}^-] = 3 \cdot 10^{-3}$ -M + + +, pH = 7,5 und $[\text{SO}_3^-] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Die Spektren im sichtbaren Bereich wurden in 2-cm-Kuvetten, diejenigen im UV-Bereich in 1-mm-Kuvetten aufgenommen

² M. KATO, H. JONASSEN und J. FANNING, *Chem. Rev.* 64 (1964) 99.

³ A. LEVITZKI, I. PECHT und A. BERGER, *Progress in Coordination Chemistry*, Elsevier Publishing Company, New York 1968, S. 480.

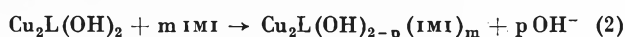
⁴ s. z. B. W. LEVINE in *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York 1966, S. 371.

⁵ A. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5822.

ESR-Messungen: Zu einer $5 \cdot 10^{-3}$ -M DEOX Lösung von pH = 9,5 gaben wir steigende Mengen an Cu^{2+} hinzu, so daß die Konzentration des Cu^{2+} von 0- bis 10^{-2} -M variiert wurde. Die Gemische wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefroren und an einem Varian-Spektrometer V-4502 aufgenommen⁶.

Spektrophotometrische Messungen: Gemische, die $1,5 \cdot 10^{-3}$ -M an Cu^{2+} und $8 \cdot 10^{-4}$ -M an DEOX waren, wurden bei pH-Werten zwischen 7,5 und 11 mit verschiedenen Mengen an Imidazol (IMI), Pyridin, SCN^- , CN^- und SO_3^- versetzt und an einem Cary-14-Spektrophotometer gemessen. Die Temperatur wurde auf 25° und die Ionenstärke auf $I = 0,5$ (KNO_3) konstant gehalten. Einige Spektren sind in Abb. 1 dargestellt.

Gleichgewichtsmessungen: Gemische von $8 \cdot 10^{-4}$ -M DEOX (LH_2) und $8 \cdot 10^{-4}$ -M bzw. $1,5 \cdot 10^{-3}$ -M CuSO_4 wurden bei konstantem pH, 25° und $I = 0,5$ (KNO_3) mit steigenden Mengen an 1-M Imidazol (IMI) versetzt. Die durch die Reaktionen (1)



und (2) frei gewordenen OH^- -Ionen wurden durch einen pH-Stat (Combitrator 3D, Metrohm AG) mit 0,1-M HNO_3 so kompensiert, daß das zu Beginn der Reaktion eingestellte pH wieder erreicht wurde. Einige Beispiele für solche Verdrängungskurven sind in Abb. 2 dargestellt.

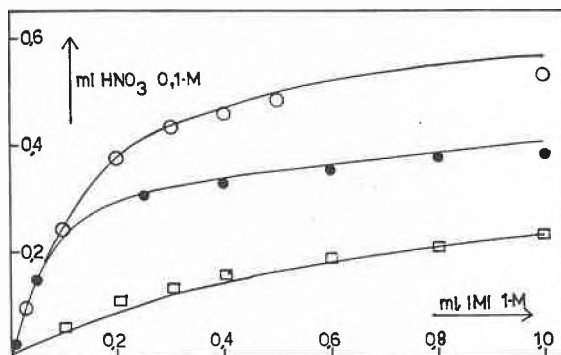


Abb. 2. Verdrängungskurven mit Imidazol. $[\text{DEOX}] = 8 \cdot 10^{-4}$ -M, $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ bei pH = 8,96 (●) bzw. pH = 9,96 (○) und $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$ -M bei pH = 9,98 (□). Die ausgezogenen Kurven wurden mit den in der Tabelle angegebenen Konstanten berechnet

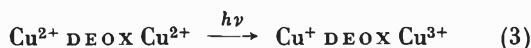
Die ESR-Messungen an Gemischen von DEOX mit verschiedenen Anteilen an Cu^{2+} zeigen, daß die Intensität des Cu^{2+} -Signals zunächst zunimmt, um ein Maximum bei etwa 1 Äquivalent Cu^{2+} pro Ligand zu erreichen. Nach der Zugabe des zweiten Äquivalentes ist das Signal vollständig verschwunden. Das Fehlen eines ESR-Signals kann im Moment sowohl durch Spinpaarung zu einem Singlettzustand als auch durch Verbreiterung der Linien in einem Triplett gedeutet werden. Daß zwischen den beiden Cu-Atomen eine starke Spin-Spin-Wechselwirkung vorliegen muß, ist aufgrund der vorgeschlagenen Struktur I, in der die Cu-Atome etwa 6 Å voneinander entfernt sind, verständlich.

Stimmt weiterhin Struktur I, dann darf man erwarten, daß einzähnige Liganden die Koordinationsstellen

⁶ Wir danken Herrn Professor F. GERSON für das uns zur Verfügung gestellte ESR-Spektrometer.

X und Y in I besetzen können. Dies wird durch das IR-Spektrum von $\text{Cu}_2\text{DEOX}(\text{SCN})_2$ mit einer der koordinierten SCN-Gruppe entsprechenden Absorptionsbande bei $4,76 \mu$ wahrscheinlich gemacht⁷.

Für eine Anlagerung der Liganden CN^- , SO_3^{2-} und Imidazol (IMI) sprechen die spektralen Änderungen (s. Abb. 1). Daß dabei die binukleare Struktur nicht zerstört wird, läßt sich daran feststellen, daß die für die Struktur I typische UV-Absorption nicht verschwindet. Wir haben schon darauf hingewiesen¹, daß bei allen bis jetzt bekannten binuklearen Cu-Komplexen das Auftreten einer UV-Bande mit der Existenz einer π -Elektronenbrücke zwischen beiden Cu-Atomen verbunden ist. In unserem Fall ist das π -Elektronensystem aus den d_{xz} -, d_{yz} -Orbitalen der Cu^{2+} und aus dem bindenden π -Molekülorbital der Carbonamidgruppe aufgebaut. Wir stellten die Hypothese auf, daß die UV-Bande eine Charge-Transfer-Bande vom Typus (3) sein könnte, bei der ein Elektron von einem Cu-Atom zum anderen durch die π -Elektronenbrücke verschoben wird. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen diese Vorstellung zu unterstützen. Das Redoxpotential und somit auch die Energie der Charge-Transfer-Bande lassen sich durch Variation



der Liganden an den Stellen X und Y von I verändern. Es ist auffallend, daß gerade diejenigen Komplexe, die weiche, das Cu(I) stabilisierende Liganden, wie CN^- und SO_3^{2-} , enthalten, eine langwelligere Absorption aufweisen.

Erste quantitative Resultate über die Stabilität von gemischten Komplexen im System Cu-DEOX liegen für den Zusatzliganden IMI vor. Die Auswertung der Verdrängungskurven (Abb. 2) erfolgte mit einem von uns

⁷ K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1963.

entwickelten Computerprogramm⁸, welches die zu bestimmenden Gleichgewichtskonstanten systematisch variiert, bis die aufgrund des in die Rechnung gesteckten Modells erhaltene Kurve mit der experimentellen möglichst gut übereinstimmt. Die in Abb. 2 dargestellten Kurven können nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß sowohl die mononuklearen wie die binuklearen Komplexe in der Lage sind, IMI zu koordinieren [(2) und (3)]. Bezeichnet man DEOX als LH_2 , so findet man bei der Kurvenanalyse, daß die gemischten Komplexe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CuLH}_2(\text{IMI})$, $\text{CuLH}(\text{IMI})$, $\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})$, $\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})_2$ und $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})(\text{IMI})$ (sowie eventuell $\text{CuLH}_2(\text{IMI})_2$) vorkommen. Die Auswertung dieses komplizierten Systems, in welchem neben 16 bekannten Partikeln noch 5 unbekannte Komplexe zu berücksichtigen sind, ist noch nicht völlig abgeschlossen. Die bis jetzt besten Konstanten, mit denen die in Abb. 2 dargestellten Kurven nachgezeichnet wurden, sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten des Systems Cu^{2+} , N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid und Imidazol (IMI)

Partikel	Gleichgewichtskonstanten
$\text{CuLH}_2(\text{IMI})$	$\log K_{\text{CuLH}_2(\text{IMI})}^{\text{IMI}} = 4,6$
$\text{CuLH}(\text{IMI})$	$\log K_{\text{CuLH}(\text{IMI})}^{\text{IMI}} = 3,5$
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})$	$\log K_{\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})}^{\text{IMI}} = 4,1$
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})_2$	$\log K_{\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})_2}^{\text{IMI}} = 3,3$
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})(\text{IMI})$	$\log K_{\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})(\text{IMI})}^{\text{IMI}} = 3,6$

A. ZUBERBÜHLER und TH. KADEN

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

⁸ A. ZUBERBÜHLER und TH. KADEN, unveröffentlicht.

Trennung permanenter Gase durch Tieftemperaturadsorption und deren Anwendung zur Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas*

Summary

A simple one step procedure is described for the separation of hydrogen from its mixtures with air, methane and helium by low temperature adsorption on molecular sieves. Enrichment factors of 4 to 6 for tritium at tracer concentrations in hydrogen have been obtained.

Für die Speicherung des Tritiumgases bei der Anwendung der Tritierungsmethode nach WILZBACH wird bekanntlich¹ das Tritium entweder als Uranhydrid (Urantritid) gebunden oder mit einer Töplerpumpe in

ein Aufbewahrungsgefäß befördert und eingeschlossen. Das erstere Verfahren ist mit der Pyrophorizität des fein verteilten Uranes und das letztere mit der Anwesenheit eines gefetteten Hahnes, der in dauerndem Kontakt mit dem Tritium steht, belastet. Es wird im folgenden eine Technik vorgeschlagen, die auf dem Adsorptionsvermögen der Molekularsieve für permanente Gase bei tiefer Temperatur beruht und beide obgenannten Nachteile vermeidet.

Das Prinzip der betreffenden Technik besteht in der Entwicklung einer Kühlvorrichtung, die es erlaubt, durch Verminderung des Druckes über siedendem Sauerstoff

* Eingegangen am 9. Oktober 1969.

¹ M. WENZEL und P. E. SCHULZE, *Tritium-Markierung*, 1962.

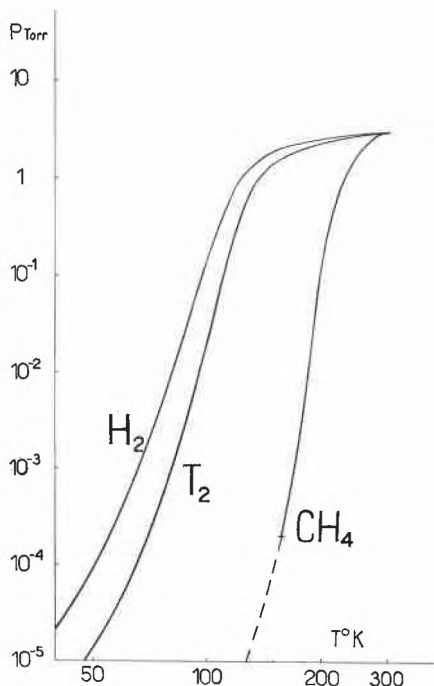


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Gasdruckes oberhalb der Molekularsiebe für Wasserstoff, Tritium und Methan

auf 0,4 bis 0,6 Torr, einen Temperaturbereich zwischen 45°K und 54°K zu erreichen, bei welchem alle permanenten Gase außer Helium praktisch quantitativ an Molekularsieben adsorbiert werden**.

In Abb. 1 sind typische Fälle der Temperaturabhängigkeit des Druckes für Wasserstoff, Tritium und Methan dargestellt. Es gelang uns mittels fraktionierter Adsorption Trennungen von Wasserstoff-Helium-Gemischen, Wasserstoff-Methan-Gemischen und Wasserstoff-Methan-Luft-Gemischen zu erreichen, die die Möglichkeit einer durchaus befriedigenden Reinigung des Tritiumgases von Begleitsubstanzen beweisen.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß unter Anwendung einfacher Mittel (zwei mit Molekularsieben gefüllte Behälter, die bei verschiedenen Temperaturen gehalten werden) eine Isotopentrennung der Wasserstoffisotopen ebenfalls möglich ist. Bei Tracer-Experimenten konnte eine Anreicherung von Tritium in einem Schritt um den Faktor 4 bis 6 erzielt werden. Dieser Anreicherungsgrad ist mit der in Abb. 1 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Adsorption in guter Übereinstimmung.

In Abb. 2 ist ein schematischer axialer Schnitt durch die spezielle Kühlfalle dargestellt, mittels welcher es möglich ist, die Molekularsiebe auf Temperaturen von 45°K bis 54°K zu kühlen. Zur Erniedrigung des Druckes

über dem siedenden Kühlmittel wurde eine zweistufige Kapselpumpe mit einer Saugleistung von 48 Liter/min verwendet. Zur Absperrung des Tritiums nach beendeter Adsorption vom übrigen Teil der Tritierungsanlage wurde ein Ultrahochvakuumventil verwendet, das ganz aus Metall besteht, keine tritierbaren Materialien enthält und hohen Dichtigkeitsansprüchen gehorcht.

In der Praxis hat es sich herausgestellt, daß ein völliges Durchfrieren des Kühlmittels wegen der schlechteren Wärmeabfuhr nachteilig ist, weshalb der Stickstoff, der tiefere Temperaturen zu erreichen erlaubt, durch den tiefer schmelzenden Sauerstoff ersetzt wurde.

Bei der Trennung von Helium-Wasserstoff-Gemischen im Verhältnis von etwa 1 : 1 wurde nach einmaliger Adsorption des Wasserstoffes und folgendem Abpumpen des nichtadsorbierten Heliums Wasserstoff einer Reinheit von etwa 99% erhalten.

Die Trennung der Wasserstoff-Methan-Gemische wurde mittels einstufiger fraktionierter Adsorption erreicht. Zu diesem Zweck wurde zuerst das Methan aus dem Gasgemisch ($H_2 : CH_4 \approx 1 : 1$) bei einer Temperatur von 123°K an ein Molekularsieb Linde 5 A adsorbiert und sodann der Wasserstoff bei einer Temperatur von 53°K an eine zweite Menge Molekularsieb Linde 5 A adsorbiert. In der zurückgewonnenen Methanfraktion war nur 1% Wasserstoff (etwa 0,5% des gesamten eingesetzten Wasserstoffes) enthalten, während die Wasserstofffraktion eine Reinheit von 96% aufwies. Durch eine etwas tiefere Temperatur der Erstadsorption von Methan läßt sich diese Trennung noch verbessern.

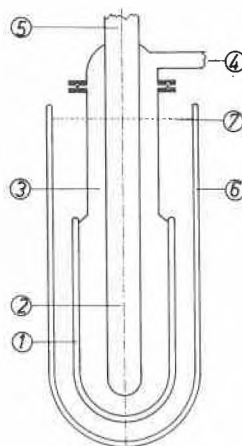


Abb. 2. Spezielle Kühlfalle. (1) Adiabatische Wand. (2) Molekularsiebbehälter. (3) Abnehmbarer Teil der Kühlfalle. (4) Verbindung zur Kapselpumpe. (5) Verbindung zum Ultrahochvakuumventil. (6) Äußeres Dewar-Gefäß. (7) Niveau des Stickstoffs im äußeren Dewar

** WENZEL (*loc. cit.*¹, S. 18) erwähnt die Verwendung des Verfahrens durch SIMON und EBERT. Anlässlich einer Unterredung des erst-erwähnten Autors mit dem ersten Autor der vorliegenden Mitteilung stellte sich indessen heraus, daß das in Frage stehende Verfahren in der Tat nicht befriedigend funktioniert hatte.

Die Reinigung von Wasserstoff, der mit Methan und Luft vermischt war, erfolgte in der gleichen Art und Weise, wobei auch die Temperaturen für die einzelnen

	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂ O
1. Versuch:					
Vor der Trennung:	54,6%	24,2%	15,5%	3,8%	1,9%
Nach der Trennung:	96,2%	1,2%	0,5%	0,8%	1,4%
Wasserstoff in der beseitigten Fraktion: 2,0% der eingesetzten Menge					
2. Versuch:					
Vor der Trennung:	68,9%	20,1%	8,1%	1,9%	1,0%
Nach der Trennung:	99,3%	0,1%	0,4%	0,1%	0,1%
Wasserstoff in der beseitigten Fraktion: 2,2% der eingesetzten Menge					

Adsorptionsschritte die gleichen waren, und es wurden bei zwei typischen Versuchen folgende, massenspektrometrisch ermittelten Resultate erhalten.

Diese Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Nationalfonds ausgeführt.

P. JORDAN und K. MAY

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich