

Kurze Mitteilungen

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

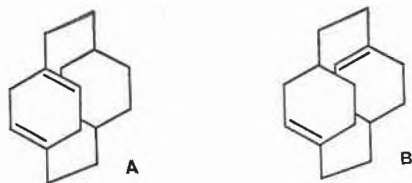
Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan*

Summary

The BIRCH-reduction of [2.2]paracyclophane led to a dihydro- and a tetrahydro-derivative. The structures of these two new ring systems were confirmed by UV-, NMR- and mass spectra analyses. Both reduction products are sensitive to temperature. Tetrahydro[2.2]paracyclophane undergoes dehydrogenation to dihydro[2.2]paracyclophane and [2.2]paracyclophane on heating.

Wir interessierten uns im Zusammenhang mit der Synthese großer Ringsysteme¹ für die Reihe der partiell hydrierten Cyclophane. Zur Darstellung von Cycloolefinen aus Aromaten hat sich die Reduktion mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak vielfach bewährt². Nach dieser Methode ist uns kürzlich die Synthese von 5,8,13,16-Tetrahydro[2.2]metacyclophan gelungen³. Dabei zeigte sich, daß auch die hydrierte Molekel bei Zimmertemperatur in einer starren, treppenförmigen Konformation fixiert ist. Im Gegensatz zu dem konformativ wesentlich stabileren [2.2]Metacyclophan kann aber beim Tetrahydroderivat oberhalb 140°C eine Ringinversion beobachtet werden. Es stellte sich nun die interessante Frage, wie sich [2.2]Paracyclophan bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak verhält.

CRAM und ALLINGER⁴ haben durch katalytische Hydrierung von [2.2]Paracyclophan das vollständig gesättigte, trizyklische Perhydroderivat erhalten. Aus dieser Untersuchung ergab sich auch die überraschende Tatsache, daß die ersten vier Mole Wasserstoff merklich schneller aufgenommen wurden als die letzten zwei. Bei der Hydrierung mit nur vier Mol Wasserstoff konnte darum mit 91% Ausbeute ein einheitliches Oktahydroderivat isoliert werden. CRAM und ALLINGER^{4,5} ordnen dieser Verbindung, besonders auf Grund des UV-Spektrums, die Struktur A oder B zu.



Das gleiche Dien soll auch bei der Reduktion von [2.2]Paracyclophan mit Lithium in Äthylamin entstehen⁶. Auf Grund dieses Ergebnisses erscheint uns die von CRAM diskutierte Struktur A sehr unwahrscheinlich, da die Lithium-Amin-Reduktion besonders nach Untersuchungen von R.A. BENKESER *et al.*⁷ bei der Monoolefin-Stufe stehen bleibt*.

Stereochemisch außerordentlich wertvoll wäre die Kenntnis eines [2.2]Paracyclophans, in welchem nur ein Benzolring reduziert ist. Der intakte Benzolring müßte in einer Molekel dieser Art unter einer starken Spannung stehen und – ähnlich wie im [2.2]Paracyclophan – eine nicht ebene, wannenförmige Struktur besitzen. Wir haben gefunden, daß sich bei der Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan, über welche nachfolgend berichtet werden soll, tatsächlich eine solche Verbindung bildet.

Die Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan (I) wurde in Gegenwart von Tetrahydrofuran und abs. Äthanol als Protonendonator bei –75°C durchgeführt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt konnte durch Säulen- (Alox, neutral, Akt. II, Hexan) und präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan) in drei einheitliche Komponenten getrennt werden. Nach steigendem R_f -Wert geordnet handelte es sich um I (etwa 4%) und die zwei Reduktionsprodukte II (etwa 8%) und III (etwa 72%) (vgl. Abb. 1).

Bei der Verbindung II muß es sich auf Grund des Massenspektrums um ein Dihydroderivat des [2.2]Paracyclophans handeln. Das Molekulargewicht ergibt sich aus dem intensiven Molekel-Ionen-Pik bei m/e 210 (Basis-Pik m/e 104). Die auffallendsten Fragment-Ionen⁸ im oberen Massenbereich entsprechen den Übergängen $M - \cdot\text{CH}_3$ (195), $M - \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (181) und $M - \text{C}_2\text{H}_4 - \cdot\text{CH}_3$ (167). Zwei intensive Ionen mit den Massenzahlen

* Die vollständige Überführung eines Benzolringes in einen Cyclohexanring konnten wir kürzlich am Beispiel des 4,4'-Dimethoxy-metaterphenyls durch Birch-Reduktion realisieren. Das Reaktionsprodukt hat die Struktur des 1,3-Di-(*p*-anisyl)-cyclohexan, Smp. 103,5 bis 104,5°C (J. REINER und W. JENNY, nicht publiziert).

⁶ D. J. CRAM und R. H. BAUER, zitiert in ⁵.

⁷ R. A. BENKESER, M. L. BURROUS, J. J. HAZDRA und E. M. KAISER, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1094; R. A. BENKESER, R. K. AGNIHOTRI, M. L. BURROUS, E. M. KAISER, J. M. MALLAN und P. W. RYAN, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1313.

⁸ Vgl. dazu auch ³ und R. PAIONI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2046.

* Eingegangen am 19. Dezember 1969.

¹ Vgl. z. B. K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2542.

² W. HÜCKEL, *Fortschr. chem. Forsch.* 6 [2] (1966) 197–250.

³ J. REINER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1624.

⁴ D. J. CRAM und N. L. ALLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6289.

⁵ D. J. CRAM, *Rec. Chem. Progr.* 20 (1959) 71.

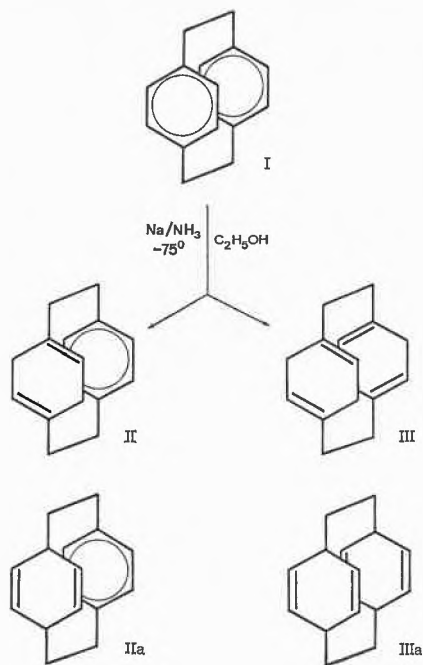


Abb. 1

m/e 91 ($C_6H_5CH_2$)⁺ und m/e 104 ($\cdot CH_2C_6H_4CH_2$)⁺ lassen auf das Vorhandensein eines Benzolringes schließen.

Daß es sich bei dem neuen Ringsystem um die Struktur II und nicht IIa handelt, geht eindeutig aus dem NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) hervor.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der Protonen in [2.2]-Paracyclophan und seinem Dihydro- und Tetrahydroderivat. Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz (Referenz TMS, δ in ppm)

| | H _{arom} H _e | H _{olef} H _a | CH ₂ -CH ₂ H _d | Methylen H _{b/c} | Integration |
|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------|---------------|
| I** | 6.43 (s) | — | 3.03 (s) | — | 1 : 1 |
| II | 6.82 (s) | 4.84 * | 2.6 * | 1.99 * | 2 : 1 : 4 : 2 |
| III | — | 5.31 * | 2.30 (s) | 2.3 * | 1 : 2 : 2 |

* Schwerpunkte der Multiplette

** aufgenommen in $CDCl_3 + DMSO$

Die Integration von aromatisch und vinylich gebundenen Protonen ergab ein Verhältnis von 2:1. Bei der Struktur IIa müßte das Verhältnis 1:1 lauten.

Auch im Falle des Tetrahydroderivates kann eine Struktur IIIa auf Grund des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Vinylich und aliphatisch gebundene Protonen liegen im Verhältnis 1:4 vor (die Struktur IIIa würde ein Verhältnis 2:3 verlangen). Das Molekulargewicht des Tetrahydroderivates ergibt sich eindeutig aus dem Massenspektrum (intensiver Molekel-Ionen-Pik bei m/e 212). Die Fragmentierung ähnelt sehr stark derjenigen der Dihydroverbindung. Neben den erwarteten Fragment-Ionen mit den Massen 197 ($M - \cdot CH_3$), 184

($M - C_2H_4$), 183 ($M - \cdot C_2H_5$), 169 ($M - \cdot CH_3 - C_2H_4$) und 156 ($M - 2C_2H_4$) erscheinen aber überraschenderweise mit bemerkenswerter Intensität auch die Ionen mit den Massen 104 ($\cdot CH_2C_6H_4CH_2$)⁺ und 91 ($C_6H_5CH_2$)⁺, was auf eine spontane Dehydrierung von III oder dem ebenfalls nachweisbaren Fragmention $\cdot CH_2C_6H_4CH_2$ ⁺ (106) im Massenspektrographen hindeutet.

Nach Betrachtungen am Dreiding-Modell liegt die Verbindung II in einer relativ starren und gespannten Konformation vor. Der nicht reduzierte Benzolring sollte eine nicht ebene, schwach wannenförmige Struktur besitzen (vgl. Abb. 2).

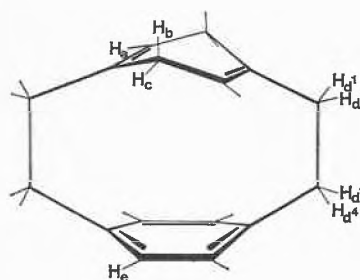


Abb. 2. Sterischer Aufbau von Dihydro-[2.2]paracyclophan (II)

Für das Tetrahydroderivat sind zwei räumliche Anordnungen denkbar (III und IIIb, vgl. Abb. 3), welche wir auf Grund der vorliegenden physikalischen Daten nicht unterscheiden können. Diese Molekel ist merklich weniger gespannt als II, was sich auch in der Resonanz der H_d-Protonen ausdrückt (Singulett bei der Verbindung III!).

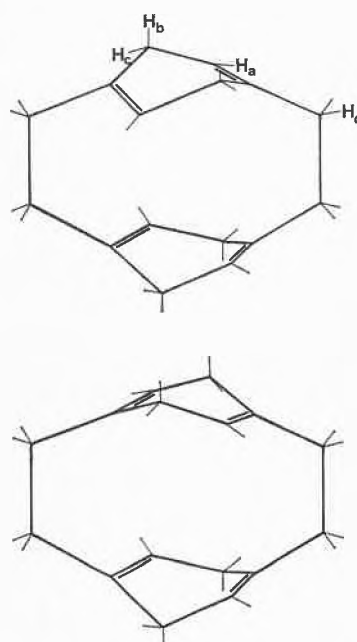


Abb. 3. Sterischer Aufbau von Tetrahydro-[2.2]paracyclophan

Einen weiteren Beitrag zur Strukturaufklärung der zwei neuen Ringsysteme lieferten die UV-Spektren (vgl. Abb. 4).

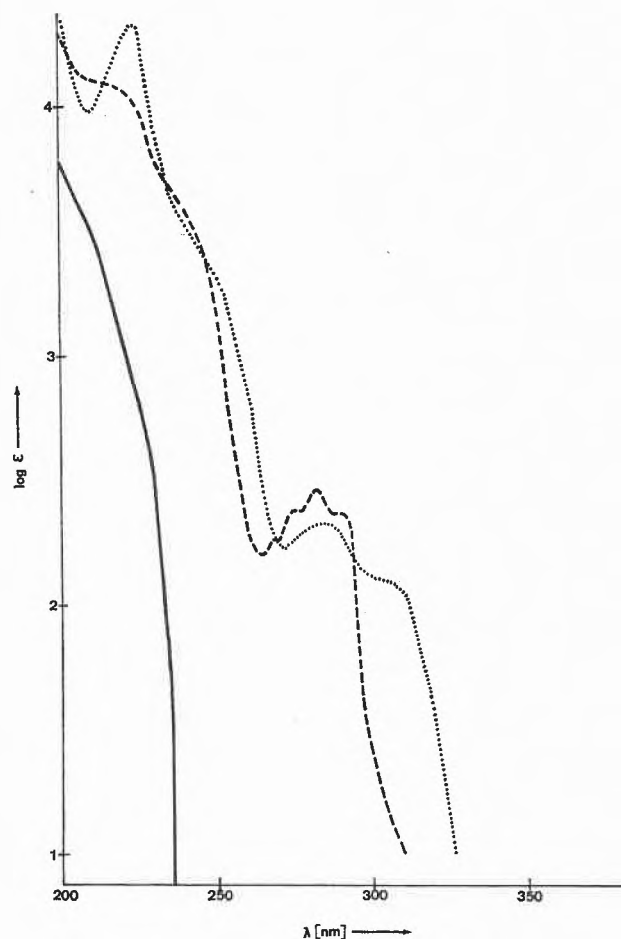


Abb. 4. UV-Spektren von Dihydro- und Tetrahydro-[2.2]paracyclophan neben [2.2]Paracyclophan in Äthanol. I ····, II ----, III —

Das Tetrahydroderivat III zeigt oberhalb 200 nm kein Absorptionsmaximum, so daß das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Nach eingehenden Untersuchungen von D. J. CRAM und Mitarbeitern⁵ können in der Reihe der $[n, m]$ Paracyclophane bei Unterschreitung einer gewissen Ringgröße ($n = m = 4$) auffallende Veränderungen der Lichtabsorption festgestellt werden. Die dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnete lang-

wellige Benzolbande mit geringer Intensität verliert ihre Feinstruktur und zeigt eine bemerkenswerte Verschiebung nach längeren Wellen. Dieser Effekt wird auf eine *trans*-annulare Wechselwirkung der π -Elektronen der beiden aromatischen Ringe und auf die Deformation der Benzolringe zurückgeführt. Ähnliche Veränderungen der UV-Spektren konnten auch in der Reihe der $[m]$ Paracyclophane bei kleiner werdendem m beobachtet werden. In diesem Falle kommt als Ursache des anomalen Verhaltens nur noch die Deformation des aromatischen Ringes in Frage.

Das UV-Spektrum der Verbindung II zeigt eine deutlich bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande (Maxima bzw. starke Inflexionen bei λ : 269 nm/ ϵ 182, λ : 275 nm/ ϵ 235, λ : 282 nm/ ϵ 290 und λ : 290 nm/ ϵ 227). Das langwelligste Maximum einer von CRAM ausgemessenen offenkettigen Vergleichsverbindung $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (*-p*) liegt bei etwa 273 nm. Dieses Ergebnis ist mit der Annahme eines schwach deformierten Benzolringes in II recht gut vereinbar.

Trotzdem II und III in reiner Form vorliegen (gut stimmende Elementaranalyse, Dünnschichtchromatographie, Massenspektrum), zeigen beide Verbindungen ein anomales Schmelzverhalten.

Das Schmelzintervall des Dihydroderivates II liegt bei 160 bis 170°C (unkorr.). Nach anfänglichem Schmelzen bei etwa 109° wird das Tetrahydroderivat III wieder fest und schmilzt ein zweites Mal im Schmelzintervall des Dihydroderivates. Diese Eigenschaft von III findet eine einfache Erklärung in der überraschenden Beobachtung, daß sich dieses Ringsystem beim Erhitzen in II zurückverwandelt. Wird das bei tiefer Temperatur leicht sublimierbare Tetrahydroderivat III in einem abgeschlossenen System etwa 12 Std. auf 150 bis 160°C erhitzt, so erhält man ein Rohprodukt, aus welchem durch präparative Dünnschichtchromatographie größere Mengen Dihydroderivat II und sogar [2.2]Paracyclophan abgetrennt werden können.

Wir beschäftigen uns momentan mit einer genaueren Untersuchung dieser Dehydrierungsreaktion. Dabei soll auch versucht werden, das noch unbekanntes 3,4,5,6,7,8-Hexahydro-[2.2]paracyclophan aufzubauen.

W. JENNY und J. REINER

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

Réactions de type «Claisen» avec le phytol et l'isophytol*

Summary

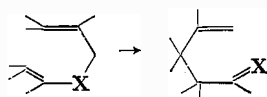
We have studied CARROLL, CLAISEN, MARBET and SAUCY reactions with phytol and isophytol. Acetylacetoacetate, dimethyl acetamide-dimethyl acetal and ethyl-vinyl-ether are some of the reagents brought in to reaction. Of the obtained ketones, amides and aldehydes all, except one, are new compounds; their characteristics are given in detail (IR, NMR, MS).

A comparison of the stereochemistry of the double bond of these products with that described for products obtained with smaller alcohols, shows that the presence of the phytyl chain has not, after all, a predominant influence.

By using the proper catalysts, temperatures and reaction times it was possible to obtain excellent yields and, in some cases, stereospecific reaction products.

Les transpositions de type CLAI SEN ont connu un regain d'intérêt grâce à leur utilisation dans d'élégantes synthèses de sesquiterpènes : ainsi a été décrite¹ la réaction d'alcools allyliques avec l'éthoxy-1 méthyl-2 butadiène-1,3, qui permet, par une double transposition CLAISEN-COPE, d'ajouter en une étape à une molécule, une unité isoprénique portant une fonction.

Nous rappellerons brièvement les principales applications de la transposition de CLAISEN, en nous limitant au cas où X est un atome d'oxygène et où la transposition est simple.



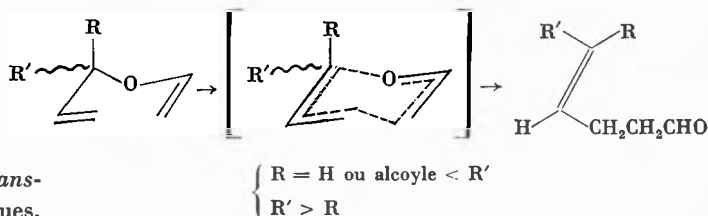
Les éthers allyl vinyliques sont obtenus par *trans*-éthérification ou par décomposition d'acétals allyliques. Par *trans*-éthérification avec l'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle et transposition on introduit le groupe $-\text{CH}_2\text{CHO}$; des alcoylations angulaires sélectives ont ainsi été réalisées². A partir d'acétals allyliques BRANNOCK³ puis d'autres auteurs⁴ ont synthétisé divers aldéhydes.

L'utilisation par MARBET et SAUCY⁵ de l'éther éthyl isopropénylique avec les alcools α -acétyléniques a été reprise par la suite avec les alcools α -éthyléniques^{6,7}. On introduit le groupe $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ après transposition.

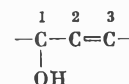
Une autre modification fait appel à l'acétal diméthyl-que du diméthylacétamide ou bien au diméthylamino-1 méthoxy-1 éthylène^{8,9}. On obtient un amide substitué.

Pour la réaction de CARROLL¹⁰, on admet un mécanisme très proche de celui des réactions précédentes¹¹⁻¹⁷. Un alcool allylique réagit avec l'acétylacétate d'éthyle (ou d'autres β -cétol-esters). Les acétylacétates intermédiaires se transposent et se décomposent en donnant des cétones γ - δ éthyléniques identiques à celles obtenues avec l'éther éthyl isopropénylique. Les rendements des deux réactions étant parfois différents pour un même alcool, on choisit l'une ou l'autre pour obtenir le produit désiré⁶.

Les réactions citées sont stéréospécifiques, la double liaison étant *trans* de façon très prépondérante. La spécificité disparaît pratiquement (55 à 60% de dérivé *trans*) lorsque l'alcool étudié est un alcool tertiaire. La formation préférentielle de la double liaison *trans* est expliquée par une conformation privilégiée dans l'état de transition cyclohexanique. Lorsque l'alcool est tertiaire, l'état de transition serait un «cyclohexane» *gem*-disubstitué avec une conformation très légèrement privilégiée ayant le groupe le plus encombrant en position «équatoriale»¹⁷



La réaction de CARROLL donne de très bons résultats stéréospécifiques avec les alcools secondaires dont la position 3 n'est pas substituée¹¹;



* Reçu le 31 décembre 1969.

¹ A. F. THOMAS, *Chem. Comm.* 1967, 947, 1968, 1657; *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3281.

² A. W. BURGSTAHLER et I. C. NORDIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 198.

³ K. C. BRANNOCK, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3379.

⁴ S. JULIA, M. JULIA et H. LINARES, *Bull. Soc. Chim. France* 1962, 1960; P. CRESSON, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 2618.

⁵ R. MARBET et G. SAUCY, *Angew. Chem.* 72 (1960) 869; *Chimia* 14 (1960) 362.

⁶ S. JULIA, M. JULIA, H. LINARES et J. C. BLONDEL, *Bull. Soc. Chim. France* 1962, 1947.

⁷ G. SAUCY et R. MARBET, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2091.

⁸ A. E. WICK, D. FELIX, K. STEEN et A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2425; D. FELIX, K. GSCHWEND-STEEN, A. E. WICK et A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1030.

⁹ D. J. DAWSON et R. E. IRELAND, *Tetrahedron Letters* 1968, 899; D. J. FAULKNER et M. R. PETERSEN, *Tetrahedron Letters* 1969, 3423.

¹⁰ M. F. CARROLL, *J. Chem. Soc. (London)* 1940, 704, 1266, 1941, 507.

¹¹ W. KIMMEL et A. C. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1992.

¹² J. DREUX et J. COLOGNE, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1312.

¹³ P. TEISSEIRE, *Recherches* 5 (1955) 3.

¹⁴ W. KIMMEL, N. W. SAX, S. KAISER, G. G. EICHMANN, G. O. CHASE et A. OFNER, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 153.

¹⁵ A. W. BURGSTAHLER et I. C. NORDIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 198.

¹⁶ R. K. HILL et E. SYNERHOLM, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 925.

¹⁷ N. WAKABAYASHI, R. M. WATERS et J. P. CHURCH, *Tetrahedron Letters* 1969, 3253; C. L. PERRIN et D. J. FAULKNER, *Tetrahedron Letters* 1969, 2783.

Des résultats très comparables sont obtenus avec les éthers vinyliques. La *trans*-éthérisation est effectuée selon WATANABE et CONLON²⁰ en utilisant l'acétate mercurique comme catalyseur. Le phytol **3** donne 84% d'aldéhyde **10**; on retrouve 10% de phytol et 3% de phytadiènes. Le produit **10** (IK: 2150) est accompagné de traces d'un autre produit (IK: 2160) dont nous n'avons pas déterminé la structure.

Avec l'isophytol, nous avons pu atteindre un taux de transformation de 70% avec formation des aldéhydes **9** (*trans/cis*: 60/40). Le tableau II résume les résultats obtenus dans diverses conditions.

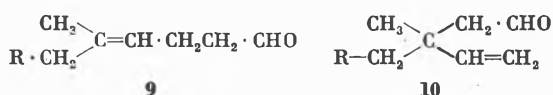


Tableau II

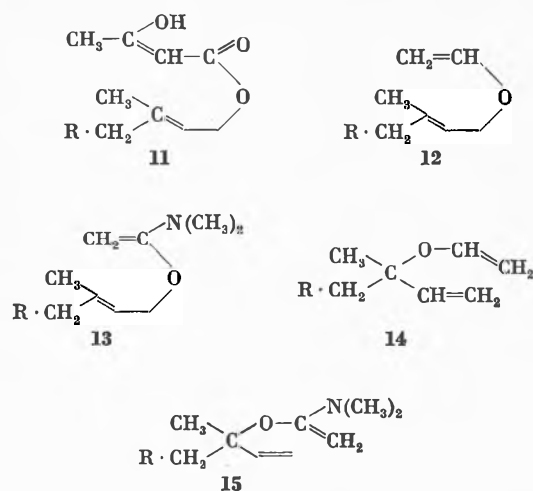
| 1 ^{re} réaction *** | | Ether | | 2 ^e réaction | | 4 | 1 | 9a | 9b |
|------------------------------|----------|-------|----------|-------------------------|----|-----|-----|---------|--------|
| T°C | Durée(h) | T°C | Durée(h) | | | | | (2180)* | (2210) |
| 40 | 8 | 190 | 2 | 3** | 86 | 4,5 | 6,5 | | |
| 40 | 8 | 160 | 3 | 3 | 79 | 8 | 10 | | |
| 40 | 16 | 190 | 3 | 4 | 71 | 10 | 12 | | |
| 40 | 48 | ~60 | | 3 | 25 | ~12 | | | |
| | | 240 | 0,25 | 25 | 16 | 23 | 36 | | |
| | | 190 | 2 | 13 | 24 | 25 | 38 | | |
| | | 160 | 3 | 5 | 30 | 26 | 39 | | |
| | | 140 | 5 | | | | | | |

* et ** voir notes du tableau I.

*** La 1^{re} réaction correspond à la formation de l'éther, la 2^e à la décomposition.

En résumé, les résultats décrits montrent que la présence de la longue chaîne phytyle ne modifie pas sensiblement la stéréochimie de la double liaison des cétones, aldéhydes ou amides obtenus à partir de l'alcool tertiaire, par rapport aux alcools analogues décrits dans la littérature. La réaction de CARROLL n'est pas, ici non plus, satisfaisante avec l'alcool primaire, par contre les deux autres réactions étudiées sont excellentes. On a déjà attribué à l'empêchement stérique la difficulté de transposition des acétylacétates des alcools primaires substitués sur le carbone 3, **11**, les deux «points d'attache» étant encombrés^{11, 15}. Cet empêchement stérique est notablement diminué dans le cas des intermédiaires **12** et **13**; par contre, la difficulté de formation des intermédiaires, **14** et **15**, croît dans le cas des alcools tertiaires. Par une mise au point des conditions expérimentales on peut cependant atteindre des pourcentages de transformation plus importants que ceux signalés dans la littérature^{12, 4}.

²⁰ W. WATANABE et L. CONLON, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2828.



Nous poursuivons l'étude de ces transpositions avec d'autres éthers éthyléniques et diéniques.

Partie expérimentale

Parmi les produits préparés, cétones **2** et **6**, aldéhydes **9** et **10**, amides **7** et **8**, seule a été décrite une cétone **2**²¹, obtenue avec un rendement de 30% par action du bromure de phytyle sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle, en vue d'obtenir un analogue de l' α -tocophérol; il s'agit très probablement de l'isomère *trans* **2b**.

Nous donnerons donc les caractéristiques spectrales des produits préparés. Les séparations sont effectuées par chromatographie:

- La chromatographie en phase vapeur analytique (CPV) et préparative (CPPV), est réalisée avec un Aerograph A700, sur une colonne de Pyrex de 3 m de long et 0,8 cm de diamètre, remplie de Chromosorb W silanisé 60-80 mesh chargé de 10% de phase stationnaire OV₁ (silicone fourni par Applied Science Laboratories, P.O. Box 440, State College, Pa.). Débit d'hélium vecteur: 150 ml/min. Les indices de rétention (IK) indiqués dans le texte ou dans les tableaux sont déterminés en utilisant la méthode décrite par KOVÁTS²⁰.
- La chromatographie sur colonne (CC) est effectuée sur Kieselgel Merck. La chromatographie sur couche mince (CM) est réalisée sur plaques de Kieselgel FF double fluorescentes de 0,3 mm ou 0,5 mm, ou sur plaques Merck fluorescentes à 254 nm. Après examen en lumière UV (appareil Desaga Uvis) la révélation est faite par pulvérisation d'acide phosphomolybdique et étuvage 3 min à 130°C, ou de Rhodamine B (solution à 2,5% dans l'éthanol) avec examen UV. Un aérosol de vanilline (3 g dans 100 ml d'éthanol contenant 0,5 ml d'acide sulfurique) permet de révéler entre autres composés les alcools et aldéhydes^{22, 23}.

Les structures sont établies d'après les spectres de masse (sur Varian Mat CH 7), infrarouges (sur Perkin-Elmer Infracord ou 221) et de RMN (sur Varian A 60), le TMS servant de référence interne, les déplacements chimiques étant exprimés en unités δ en ppm.

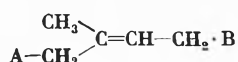
En chromatographie, les dérivés *cis* ont un temps de rétention plus faibles que les dérivés *trans* correspondants.

²¹ P. KARRER et K.S. YAP, *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 639.

²² F. DRAHOWZAL et D. KLAMANN, *Mh. Chem.* 82 (1951) 452.

²³ E. KNOBLOCH, *Chem. Zbl.* 1958, 8721; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 23 (1958) 36.

En RMN, on confirme les observations faites sur les doubles liaisons de type isoprénique:



La différence entre les déplacements chimiques des méthyles *cis* et *trans* est très faible (de l'ordre de 5 à 7 cps), mais systématique, le déplacement correspondant au méthyle *cis* étant plus grand que celui du méthyle *trans*²⁴. Lorsqu'un groupe CO (aldéhyde, ester) est conjugué à la double liaison, la différence est plus importante et de sens inverse²⁵.

Modes opératoires

1) Réaction avec l'acétylacétate d'éthyle:

- 3 g de phytol **3** et 6 g d'acétylacétate d'éthyle sont portés progressivement en 1 à 2 h à 180°, puis laissés à cette température pendant 10 h, en présence de 0,2 g d'acétate de sodium anhydre, dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une garde desséchante. On filtre puis on distille sous pression réduite l'acétylacétate d'éthyle qui n'a pas réagi.
- Les conditions sont les mêmes avec l'isophytol **1**. Le mélange des cétones **2** distille à 210–213° sous 1 mm. - Les cétones **2** donnent le même produit d'hydrogénation, la tétraméthyl-6,10,14,18 nonadécane-2 (M: 338, IR, RMN). Par chromatographie sur colonne la cétone *cis* **2a** est élue au benzène, la *trans* **2b** à l'éther.

2) Réaction avec l'acétal diméthylque du N-diméthylacétamide:

- 10 g de phytol et 20 g de réactif sont chauffés 15 h dans du xylène à 140°. - Pour la purification par chromatographie sur colonne, l'amide **8** est élué avec un mélange éther de pétrole/éther: 50/50.
- Réaction identique avec l'isophytol. Les amides **7a** et **7b** sont séparés relativement facilement par chromatographie sur colonne, par élution à l'éther de pétrole (*E*: 60–80°) mélangé avec des quantités croissantes d'éther éthylique.

3) Réaction avec l'éther d'éthyle et de vinyle:

- 6 g de phytol, 100 ml d'éther d'éthyle et de vinyle et 5,2 g d'acétate mercurique sont chauffés à reflux 48 h sous atmosphère d'azote avec agitation. Après refroidissement, on ajoute 0,25 ml d'acide acétique glacial et l'agitation est poursuivie 3 h à température ambiante. Après addition d'un égal volume d'éther de pétrole (*E*: 40–60°), on lave avec 30 ml de potasse aqueuse à 5%. On sèche puis on évapore le solvant, et on porte le produit restant pendant 3 h à 160°C.
- Même opération avec l'isophytol.

Caractéristiques des produits

2a: M 336 (318, 278).

IR: 1720 cm⁻¹ (C=O); 1150 cm⁻¹.

RMN (CCl₄): CH₃-C=C 1,67; CH₃-CO 2,06 (s); -CH₂-CO 2,32 (t, *J* ~ 4 cps); -CH=C 5,06 (forme de triplet très aplati).

2b: spectres de masse et IR pratiquement identiques à ceux de **2a**.

RMN (CCl₄): CH₃-C=C 1,6; CH₃-CO 2,02 (s); -CH₂-CO 2,3 (t, *J* ~ 4 cps); -CH=C 5,05 (t élargi, *J* ~ 6 cps).

Les cétones **2a** et **2b** donnent le même produit d'hydrogénation: la tétraméthyl-6,10,14,18 nonadécane-2; IR 1720 cm⁻¹ (C=O). RMN (CCl₄): CH₃-CO 2,03; -CH₂-CO 2,33 (t, *J* 6,5 cps).

6: M 336 (321, 278).

IR: 1715 cm⁻¹ (C=O); 3060, 1640, 995 et 910 cm⁻¹ (CH=CH₂).

RMN (CCl₄): CH₃-CO 2,03 (s); CH₂-CO 2,36 (s); CH₂=CH, *H*_{trans} 4,87; *H*_{cis} 4,91 (m, *J*_{trans} 16,6 cps, *J*_{cis} 11,4 cps, *J*_{gem} 1,7 cps); -CH=CH₂ 5,85 (2 d).

7a: M 365 (350).

IR: 1640 (C=O d'amide); 1125 cm⁻¹.

RMN (CCl₄): CH₃-C=C 1,66; -CH₂-C=C 2; -CH₂-CO (non équivalents) 2,19 et 2,25; (CH₃)₂N- 2,87 et 2,97, -CH=C 5,1 (forme de triplet aplati).

7b: Spectres de masse et IR pratiquement identiques à ceux de **7a**.

RMN (CCl₄): CH₃-C=C 1,63; -CH₂-C=C 1,93; -CH₂-CO (non équivalents) 2,22 et 2,27; (CH₃)₂N- 2,9 et 3; -CH=C 5,1 (large).

8: M 365.

IR: 1650 cm⁻¹ (C=O d'amide); 1115 cm⁻¹; 910 cm⁻¹ (CH=CH₂).

RMN (CCl₄): -CH₂-CO 2,23 (s); (CH₃)₂N- 2,84 et 2,96; CH₂=CH, *H*_{trans} 4,84, *H*_{cis} 4,87 (m, *J*_{trans} 15,5, *J*_{cis} 8,2, *J*_{gem} 1,4 cps); -CH=CH₂ 5,91 (2 d).

9a: M 322 (304, 278).

IR: 2700 cm⁻¹ (C-H d'aldéhyde); 1720 cm⁻¹ (C=O).

RMN (CCl₄): CH₃-C=C 1,67; -CH₂-C=C 2 (t élargi); -CH₂-CO 2,35; -CH=C 5,08 (t élargi, *J* ~ 6 cps); -CHO 9,7 (t, *J* 1–1,5 cps).

9b: spectres de masse et IR pratiquement identiques à ceux de **9a**.

RMN (CCl₄): CH₃-C=C 1,62; -CH₂-C=C 1,95; -CH₂-CO 2,35; -CH=C et -CHO, comme pour **9a**.

10: M 322.

IR: 2700 cm⁻¹ (C-H d'aldéhyde); 1720 cm⁻¹ (C=O); 3060, 1640, 995, 915 cm⁻¹ (CH=CH₂).

RMN (CCl₄): -CH₂-CO 2,27 (d, *J* 3 cps); CH₂=CH, *H*_{trans} 4,95, *H*_{cis} 5,07 (m, *J*_{trans} 16,5, *J*_{cis} 11, *J*_{gem} 1,7 cps); -CH=CH₂ 5,86 (2 d); CHO-CH₂ 9,65 (t, *J* 3 cps).

J. P. MARION et Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure*
24, rue Lhomond, F-75-Paris 5^e

²⁴ R. B. BATES et D. M. DALE, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960) 5749.

²⁵ J. W. K. BURREL, L. M. JACKMAN et B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 264; L. M. JACKMAN et R. H. WILEY, *J. Chem. Soc. (London)* 1960, 2886.

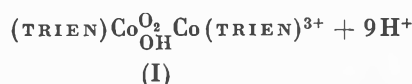
* Laboratoire de mécanismes réactionnels associé au CNRS.

Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XXI¹: Zur Reversibilität der Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Chelate

Summary

The dissociation of a binuclear cobalt(II)-chelate of triethylenetetramine (TRIEEN) with O₂ and OH⁻ as bridging ligands has been studied in different salt media. At pH 2 in the presence of Cl⁻ the O₂-adduct dissociates reversibly to Co²⁺, TRIEEN and O₂. On the contrary, SO₄²⁻ causes partial irreversible oxidation to Co^{III}(TRIEEN)³⁺. In the latter case formation of a highly reactive cobalt(III)peroxo intermediate has been proved. Ion pair formation must be accounted for the different behaviour in Cl⁻- and SO₄²⁻-solutions.

Wie wir in früheren Mitteilungen^{2,3} berichtet haben, wird O₂ in wäßriger Lösung in reversibler Weise an Kobalt(II)-Polyaminchelate addiert, bei welchen mindestens eine Koordinationsstelle labil besetzt ist. In den meisten bisher untersuchten Fällen⁴ bilden sich binukleare Systeme mit O₂ als Brückenligand. Die Reversibilität der Reaktion ist einerseits durch die in saurer Lösung stattfindende quantitative Dissoziation in die Edukte Co²⁺, TRIEEN und O₂ belegt. WILKINS und Mitarbeiter⁵ fanden überdies an einer Reihe verschiedener Kobalt(II)-Chelate gute Übereinstimmung der aus Gleichgewichtsmessungen ermittelten Stabilitäten der entsprechenden Addukte von Typ Co^{II}O₂Co^{II} mit Konstanten, die aufgrund von kinetischen Daten erhalten wurden. Im Falle von Chelaten mit 4-zähligen Komplexbildnern, wie z. B. Triäthylentetramin (TRIEEN), bildet sich ein über OH⁻ noch zusätzlich verbrücktes binukleares System³ (I).



Wie wir fanden, führt dessen Dissoziation (1) in saurem, Cl⁻-haltigem Milieu im pH-Bereich von 6 bis hinunter zu etwa 1,8 ebenfalls unter O₂-Abgabe zu unverändertem Co²⁺³. Wird in derselben Lösung der pH-Wert durch Basenzugabe wieder auf 8–9 erhöht, findet nach Luftsättigung Rückbildung des binuklearen O₂-Adduktes I statt. Spektrophotometrisch kann auf diese Weise die Reversibilität der Reaktion quantitativ bestimmt werden. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, sinkt die Reversibilität unterhalb pH 1,8 rapid ab. Aus dem Absorptionsspektrum muß geschlossen werden, daß in stark saurer Lösung Oxydation (2) eintritt.

¹ XX: Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfofrenzocatechinatovanadium (V), D. BRAUN-STEINLE und S. FALLAB, *Chimia* 23 (1969) 269.

² S. FALLAB, *Chimia* 21 (1967) 538.

³ S. FALLAB, *Chimia* 23 (1969) 177.

⁴ Kürzlich haben A. L. CRUMBLISS und F. BASOLO über ein mononukleares O₂-Addukt von Bis-(acetylaceton)-äthylendiimin-kobalt(II) berichtet: *Science* 164 (1969) 1168.

⁵ J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1325; F. MILLER, J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1962.

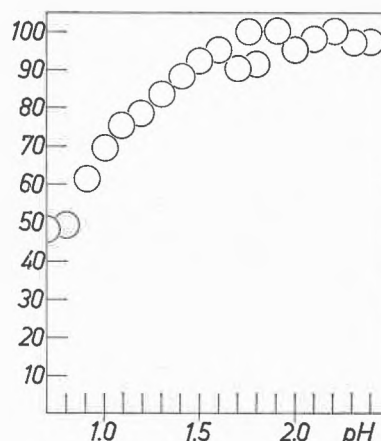
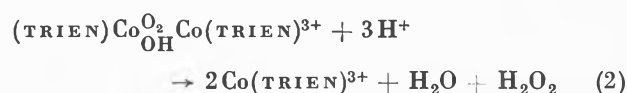


Abb. 1. Reversibilität der Bildung des μ -Disauerstoff- μ -hydroxy-bis(triäthylentetramin)-dikobalt-Ions in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung von Reaktion (1) bzw. (2) in HCl



Eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Reversibilität vom pH ergab nun das erstaunliche Resultat, daß die Reaktionsweise von I in saurer Lösung entscheidend von im Milieu vorliegenden Anionen abhängig ist. So tritt in Gegenwart von SO₄²⁻ auch bei pH > 1,8 zu einem gewissen Anteil, in Abhängigkeit von der [SO₄²⁻], Reaktion (2) ein (Abb. 2). Zur quantitativen Untersuchung dieses Verhaltens wurde wie folgt verfahren:

Eine 2,5 · 10⁻² mMol CoSO₄ · 7H₂O, 5 · 10⁻² mMol TRIEEN · 4 HCl und 0,5 mMol Tetramethyläthylendiamin (zur schwachen Pufferung im pH-Gebiet 7–10) enthaltende Lösung vom Gesamtvolumen 20 ml wird auf pH 8–9 eingestellt und während 2 Minuten gut mit Luft durchspült. Unter diesen Bedingungen bilden sich in praktisch quantitativer Ausbeute 6,25 · 10⁻⁴ mMol I. Die Lösung zeigt ein scharfes Absorptionsmaximum bei 360 nm mit $\epsilon = 6,4 \cdot 10^3$. 1 ml dieser mehrere Tage haltbaren Stammlösung von I wird nun zu 19 ml einer auf pH 2,0 eingestellten Lösung von HCl oder H₂SO₄ gegeben, die zusätzlich Cl⁻ bzw. SO₄²⁻ in der gewünschten Konzentration enthält. Die Lösung wird alsdann stehen gelassen, bis I mindestens zu 95% verschwunden ist, was leicht spektrophotometrisch kontrolliert werden kann. Zur Einstellung der gewünschten Salzkonzentration wurden KCl und Na₂SO₄, für extrem hohe Konzentration LiCl und Li₂SO₄ verwendet. Die Absorptionsbande von I ist in den konzentrierten Salzlösungen um etwa 3% erniedrigt. In Gegenwart von SO₄²⁻, nicht aber von Cl⁻, zeigt sich eine Verschiebung des Maximums auf 356 nm.

In Lösungen von KCl oder LiCl bis zu [Cl⁻] = 3 M und pH = 2 lag der so gemessene Reversibilitätswert stets zwischen 95 und 100%. In Gegenwart von Na₂SO₄ oder Li₂SO₄ hingegen ergeben sich die in Abb. 2 dargestellten Resultate. Die Meßwerte sind unabhängig vom Kation des zugesetzten Salzes. Werden einem Reaktionsmilieu mit [Li₂SO₄] = 1 M, in dem die Dissoziation von I zu etwa 55% zu Co²⁺ und O₂ verläuft (vgl. Abb. 2), noch Chloride zugesetzt, so erhöht sich der Re-

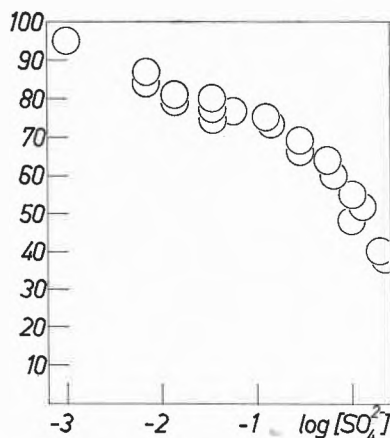


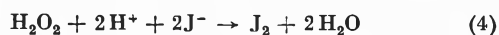
Abb. 2. Reversibilität der Bildung des μ -Disauerstoff- μ -hydroxy-bis-(triäthylentetramin)-dikobalt-Ions in Abhängigkeit der $[\text{SO}_4^{2-}]$ der Lösung von Reaktion (1) bei pH 2

versibilitätswert wieder: bei $[\text{LiCl}] = 0,5, 1$ und $2,5$ M auf 68%, 74% bzw. 83%. Das Absorptionsspektrum der sauren, stark SO_4^{2-} -haltigen Reaktionslösungen läßt sich mit demjenigen von $\text{Co}(\text{TRIEEN})(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ identifizieren. Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes setzten wir die Reaktionslösungen vom pH 2 nach erfolgter Dissoziation (1) bzw. Oxydation (2) mit J^- um.

Zur eingangs beschriebenen Reaktionslösung vom Volumen 20 ml werden nach vollständigem Verschwinden der Absorption von I 2 ml einer 2 M-KJ-Lösung zugesetzt und die Bildung von J_2 anhand von dessen Absorptionsbande bei 355 nm ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^4$) verfolgt. Nach etwa 60 Minuten erreicht E_{355} einen Endwert, aus dem durch Vergleich mit einer aus KJO_3 hergestellten J_3^- -Lösung die jeweilige J_2 -Ausbeute berechnet wurde. Wie erwartet, hängt auch die Bildung von J_2 in analoger Weise vom Milieu der Lösung ab. In KCl- und LiCl-Lösungen wird nach erfolgter Dissoziation (1) bis auf einen unsignifikanten Rest kein J_2 gebildet. In SO_4^{2-} -haltigen Lösungen stimmt das gefundene J_2 auf der Basis der Redoxstöchiometrie (3) mit den oben gefundenen Reversibilitätswerten auf $\pm 5\%$ genau überein.



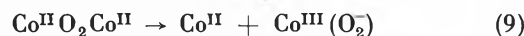
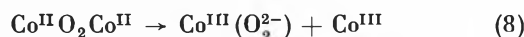
Bei Versuchen, aus der Geschwindigkeit der Umsetzung der sauren, SO_4^{2-} -haltigen Lösungen von I mit J^- weitere Hinweise für die Natur der Reaktionsprodukte von (2) zu erhalten, fanden wir, daß $d[\text{J}_2]/dt$ wesentlich von der Wartezeit abhängig ist, die zwischen Ansäuern der Lösung von I und der KJ-Zugabe eingeschaltet wird. In einer 1 M- Na_2SO_4 -Lösung, in der nach Abb. 2 erwartet werden darf, daß etwa 40% von I nach (3) reagieren, ergeben sich nach 30 Minuten oder mehr bei der Reaktion mit J^- Geschwindigkeitswerte von $dE_{355}/dt = 0,0012 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$. Bei Verkürzung der Wartezeit auf etwa 10 min ist die Umsetzung mit J^- so rasch, daß $d[\text{J}_2]/dt$ mit üblichen spektrophotometrischen Methoden nicht mehr meßbar ist. Eine Abschätzung ergibt etwa $0,02 \text{ min}^{-1}$. Zur Deutung dieser Geschwindigkeitswerte untersuchten wir noch die Geschwindigkeit von (4) unter vergleichbaren Bedingungen: pH = 2, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1$. Bei Verwendung einer $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mMol H}_2\text{O}_2$ (entsprechend 60% Reversibilität in 1 M- Na_2SO_4 -Lösung) enthaltenden Lösung fanden wir $dE_{355}/dt = 0,0011 \text{ min}^{-1}$.



Es kann demnach kein Zweifel bestehen, daß in Gegenwart von SO_4^{2-} I zu einem gewissen Anteil einer intramolekularen Redoxreaktion (5) unterliegt, deren End-



produkte H_2O_2 und Triäthylentetramin-kobalt(III) sind, währenddem in Gegenwart von Cl^- praktisch vollständig Dissoziation zu Co^{2+} und O_2 eintritt (6). Die Wirkungen von Cl^- und SO_4^{2-} auf den Reaktionsverlauf von I scheinen kompetitiv, was aufgrund einer spezifischen Ionenpaarbildung mit dem 3^+ -wertigen Kation I erklärt werden muß. Für die unterschiedliche Reaktivität der beiden Ionenpaare (I) (SO_4^{2-}) und (I) (Cl^-) kann einstweilen keine Deutung gegeben werden. Die gemessene hohe Reaktionsgeschwindigkeit, mit der J^- oxydiert wird, wenn man KJ kurz nach Beginn der Umsetzung (5) zur Reaktionslösung gibt, muß, da I mit J^- in neutraler Lösung praktisch nicht reagiert, auf ein Zwischenprodukt X zurückgeführt werden, dessen Redoxaktivität diejenige von H_2O_2 um mindestens einen Faktor 20 übertrifft. Die genaue Zusammensetzung von X kann vorerst nicht angegeben werden. Es muß sich jedoch notwendigerweise um einen mononuklearen oder binuklearen Kobalt(III)-Peroxo-komplex handeln. Das reversible μ -Disauerstoff-dikobalt(II)-Ion reagiert zunächst intramolekular unter Bildung von μ -Peroxo-



dikobalt(III) (7), das schließlich unter Bildung von H_2O_2 hydrolysiert. Denkbar ist aber auch gleichzeitige Dissoziation eines Co^{III} (8). Ein Mechanismus, bei dem das binukleare Addukt I unter Abspaltung eines Co^{II} reagiert (9), stände jedoch im Widerspruch zur experimentell festgestellten Stöchiometrie (3), wonach pro $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{II}}$ insgesamt nur 2 J^- oxydiert werden, denn $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)$ hätte 3 Oxydationsäquivalente.

Die vorliegenden Ergebnisse machen klar, daß, wie auch von anderen Autoren postuliert wird⁶, die beiden Formulierungen $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Co}^{\text{II}}$ und $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O}_2^{2-})\text{Co}^{\text{III}}$ nicht bloß mögliche Grenzformeln derselben Partikel sind, sondern daß bei der Bildung eines echten Kobalt(III)-Peroxo-komplexes aus dem Kobalt(II)-Sauerstoff-Addukt eine mit Strukturänderungen verbundene Energiebarriere überschritten werden muß.

Frl. E. THOMMEN danken wir für die gewissenhafte Ausführung der spektrophotometrischen Messungen. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4689.2) sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

⁶ M. S. MICHAILIDIS und R. B. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4683. Vgl. hierzu: E. BAYER und P. SCHRETTZMANN, *Structure & Bonding* 2 (1967) 195 ff.