

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

Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V)*: II. Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques éthers, sulfures et nitriles**

Summary

New NMR methods for the determination of relative stability constants are developed. These methods are used for the study of niobium(V) and tantalum(V) chlorides adducts with series of ethers, sulfides, and nitriles. The relative stabilities of nitriles adducts are controlled by electronic factors; however for the ethers and sulfides adducts the steric factors are more important. The sulfides adducts with NbCl₅ and TaCl₅ are more stable than the ethers adducts. NbCl₅ is a weaker LEWIS acid than TaCl₅ towards ethers and nitriles; it has also a softer behaviour.

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) existent à l'état de dimère en solution diluée dans des solvants inertes. En présence de bases de LEWIS ils réagissent pour former des composés d'addition de stœchiométrie 1 : 1¹,



Quantitativement l'étude de la stabilité en solution de tels composés peut être envisagée, soit par la mesure de leur énergie de formation ΔH , soit par la détermination de la constante K de l'équilibre (1). Si ΔH a l'avantage d'être en relation directe avec la force de la liaison, il ne tient pas compte des effets entropiques. Par conséquent, si l'on est intéressé par la force de l'acide et de la base de LEWIS en présence, c'est-à-dire par la position de l'équilibre (1), il est plus judicieux de déterminer la constante d'équilibre K . Jusqu'à présent, les principales techniques utilisées à cet effet sont la cryoscopie, l'infrarouge et surtout la spectroscopie UV-visible.

* Première communication de cette série : A. MERBACH, J.-C. BÜNZLI et F. GNÁGI, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 285.

** Communication préliminaire présentée à la « SAT » lors de la séance d'été de la Société Suisse de Chimie, le 8 mai 1971 à Lausanne. Des communications détaillées paraîtront dans *Helv. Chim. Acta*.

¹ D. L. KEPERT et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* 1965, 2871.

Détermination de constantes d'équilibre par RMN

Depuis peu la résonance magnétique nucléaire² s'affirme comme un moyen important pour l'établissement des constantes absolues de formation de composés peu stables et labiles (par exemple : complexes organiques à transfert de charge). Les composés d'addition MCl₅ · L sont très stables et l'équilibre (1) est entièrement déplacé vers la droite ; les constantes absolues de formation de ces composés sont grandes et par conséquent impossibles à mesurer par la méthode développée par FOSTER².

Nous avons donc été amenés à considérer l'équilibre compétitif de deux bases de LEWIS pour un halogénure métallique,



Il est possible d'introduire une constante relative de stabilité $K_{a,b}$ définie par la loi d'action de masse :

$$K_{a,b} = \frac{[MCl_5 \cdot L_a][L_b]}{[L_a][MCl_5 \cdot L_b]} \quad (3)$$

Deux situations sont à envisager suivant que les composés d'addition sont labiles ou non du point de vue de la RMN :

- a) Echange rapide : un seul signal de RMN est observé par ligand ; son déplacement chimique est une moyenne pondérée des déplacements du ligand coordonné et du ligand libre ; la pondération s'effectue par rapport aux concentrations relatives du ligand examiné dans les deux sites. Les valeurs des déplacements chimiques des ligands L_a et L_b permettent donc de déterminer les deux rapports $[MCl_5 \cdot L_a]/[L_a]$ et $[MCl_5 \cdot L_b]/[L_b]$, et de calculer $K_{a,b}$.

² R. FOSTER et C. A. FYFE, *Progr. NMR Spectroscopy* 4 (1969) 1-89.

b) Echange lent : L'échange entre ligand coordonné et ligand libre peut être bloqué par abaissement de la température. Dans ce cas on observe des signaux distincts pour les quatre espèces participant à l'équilibre (2). La détermination de la surface de ces signaux fournit des quantités proportionnelles aux concentrations des espèces et permet le calcul direct de $K_{a,b}$ au moyen de l'expression (3).

L'avantage de ces deux méthodes réside dans le fait qu'elles ne nécessitent pas la connaissance des concentrations analytiques des réactants. Si un ou deux signaux de RMN ne sont pas observables, on tiendra cependant compte de ces concentrations.

Résultats

Les résultats obtenus avec des séries d'éthers, de sulfures et de nitriles sont représentés dans la Fig. 1. Toutes les constantes de stabilité relative ont été déterminées dans la situation de l'échange bloqué; les composés d'addition sont placés, de bas en haut, selon leur stabilité croissante. Le domaine de stabilité ainsi couvert est de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ pour les composés de $NbCl_5$ et de $2 \cdot 10^2$ pour ceux de $TaCl_5$.

La stabilité relative d'une série de composés dépend à la fois de facteurs stériques et de facteurs électroniques. Dans la série des nitriles, les facteurs stériques sont minimes et les stabilités obtenues sont en bonne corrélation avec les effets inductifs (par exemple XCH_2CN , $X = F, Cl, Br, I$). Dans les séries des éthers et des sulfures par contre, ce sont les effets stériques qui l'emportent: les composés d'addition avec Me_2O sont nettement plus stables que ceux avec Et_2O , bien que le potentiel d'ionisation de l'éther diméthylé soit plus grand que celui de l'éther diéthylique. Il en va de même pour Me_2S et Et_2S .

Vis-à-vis des nitriles et des éthers, $TaCl_5$ se comporte comme un acide de LEWIS plus fort que $NbCl_5$. Une

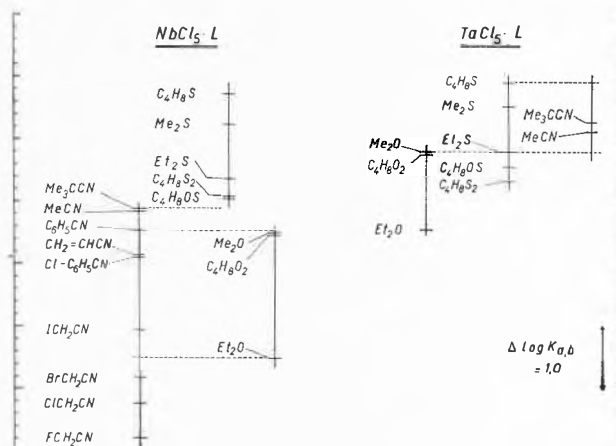


Fig. 1. Constantes de stabilité relative des composés d'addition de $NbCl_5$ et $TaCl_5$ dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$

mesure directe sur un équilibre compétitif entre ces deux chlorures montre que le composé d'addition de $TaCl_5$ avec Me_2O est environ 20 fois plus stable que le composé correspondant de $NbCl_5$.

Avec $NbCl_5$ les composés des sulfures sont nettement plus stables que les composés des éthers; par contre pour $TaCl_5$ la stabilité de ces deux séries de composés est assez proche. Ainsi le chlorure de niobium(V) a un comportement nettement plus mou que celui de tantale(V). Cependant, les deux séries de sulfures possèdent environ la même stabilité, si bien que vis-à-vis de ces composés, $TaCl_5$ et $NbCl_5$ présentent presque la même acidité de LEWIS.

Nous remercions vivement le Professeur H. DAHN d'avoir mis à notre disposition le spectromètre Varian A-60 A de l'Institut de Chimie organique, Université de Lausanne. Ce travail bénéficie d'un subside (n° 2.133.69) du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

A. MERBACH et J.-C. BÜNZLI
Institut de chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne (Suisse)

Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la réponse des électrodes sélectives*

Summary

The influence of various parameters on the response of ion-selective electrode was investigated by making a comparative study of the three methods namely the direct potentiometry, linear null point potentiometry and the addition technique. Of particular interest is the influence of the degree of complexation and the ionic strength. The error caused by the latter parameter can be eliminated by modifying the addition technique.

L'utilisation des électrodes sélectives dans les milieux complexes montre que ces électrodes sont assez sensibles aux paramètres liés à la constitution du milieu tels que

la force ionique ou le degré de complexation, ou aux conditions expérimentales de mesure. L'influence de ces paramètres est souvent sous-estimée. C'est pourquoi nous avons cherché à évaluer leur rôle quantitativement par l'intermédiaire de l'erreur qu'ils peuvent provoquer sur la détermination de la concentration de la particule qui réagit à l'électrode. Dans ce sens une étude a été

* Présenté à l'assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, le 8 mai 1971 à Lausanne.

faite pour les trois méthodes qui ne nécessitent qu'une faible modification de la constitution du milieu : la méthode directe (I), la potentiométrie linéaire par compensation (II), et la méthode d'addition (III). Nous ne faisons pas intervenir dans cette étude l'influence des particules gênantes en raison d'un manque de sélectivité de l'électrode utilisée, l'erreur par excès ainsi provoquée étant de même importance dans les trois cas.

I. Méthode directe

Elle est basée sur la relation de NERNST :

$$E = E_0 - E_{\text{ref}} + E_j + k \cdot \ln(\gamma_A \cdot C_A' / \alpha_A), \quad (1)$$

- E = potentiel de l'électrode dans la solution à étudier,
 E_0 = potentiel standard de l'électrode sélective,
 E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence externe,
 E_j = potentiel de jonction liquide-liquide entre solution et référence,
 k = constante (= RT/nF si la loi de NERNST est suivie),
 C_A' = concentration totale de la particule A en solution = concentration de A sous toutes ses formes sauf celles ne participant pas à un équilibre,
 γ_A = coefficient d'activité de la particule A,
 α_A = degré de complexation de la particule A = C_A' / C_A ,
 C_A = concentration de la particule A solvatée ou non.

La concentration d'une solution inconnue est obtenue à partir d'une courbe d'étalonnage (Fig. 1) établie avec des solutions de concentrations connues, et de force ionique constante. Ces solutions étalons étant généralement non complexantes vis-à-vis de A, cette méthode ne permet d'obtenir aucune information sur la grandeur de α_A .

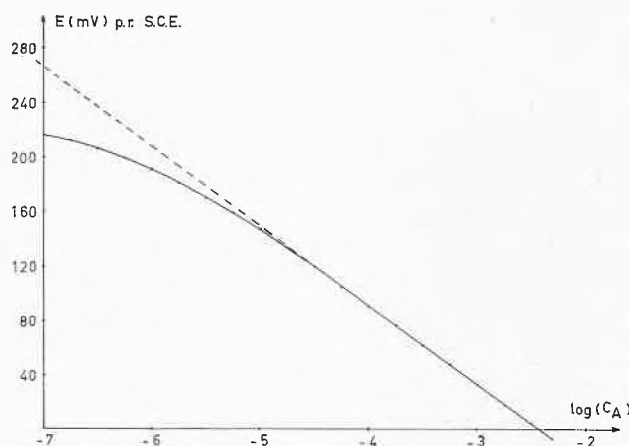


Fig. 1. Courbe d'étalonnage établie avec $A = F^-$, électrolyte = KNO_3 1 M, température = $25^\circ C$. C_A est exprimé en Moles/l

Un calcul d'erreur appliqué à l'équation (1) conduit à :

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{1}{k} \cdot \left[\underbrace{\frac{\Delta k}{k} \cdot (E - E_0 + E_{\text{ref}} - E_j)}_A + \underbrace{\Delta E + \Delta E_0 + \Delta E_{\text{ref}}}_B + \underbrace{\frac{\Delta E_j}{k} + \frac{\Delta \gamma_A}{\gamma_A}}_C \right], \quad (2)$$

où ΔE est l'erreur de mesure pratique sur E et les autres erreurs représentent les variations des différents paramètres entre la mesure effectuée avec la solution à étudier et celle effectuée avec les solutions étalons.

L'expérience montre que la variation de la pente k d'une même électrode, avec le milieu, ou en fonction du temps, est très faible. Le facteur A est donc généralement négligeable si la température est maintenue constante.

Par contre le terme B peut être très important puisqu'il suffit de variations de 0,25 mV de E_0 ou E_{ref} pour provoquer des erreurs de 1% sur C_A . Or, pratiquement, une variation de cet ordre peut facilement intervenir en 24 h dans le cas de E_0 . Il est donc indispensable de refaire les courbes d'étalonnage périodiquement et d'utiliser pour la solution à étudier, les électrodes qui ont été utilisées pour établir cette courbe.

Le terme C dépend de la différence de force ionique entre la solution étalon et la solution étudiée. Pour éviter qu'il soit trop important on ajoute généralement dans les deux solutions un électrolyte indifférent en concentration élevée. Toutefois, ce procédé risque de modifier les équilibres existants dans la solution étudiée. D'autre part, de relativement faibles variations de forces ioniques entre les deux solutions suffisent pour provoquer sur γ_A et donc sur C_A des erreurs non négligeables, comme on peut le voir sur la Fig. 2. Il faut noter d'ailleurs que cette figure a été établie dans le cas de l'ion F^- dont la variation du coefficient d'activité avec la force ionique est faible, comparativement aux autres ions. Les erreurs

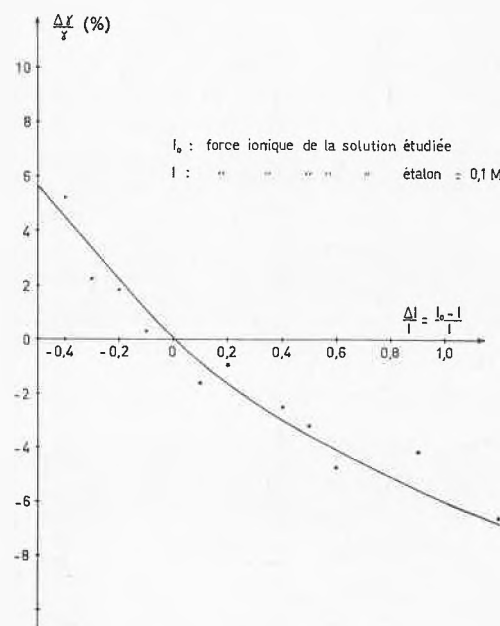


Fig. 2. Variation du coefficient d'activité de l'ion F^- en fonction de la différence entre la force ionique de la solution étudiée (I_0) et celle de la solution étalon (I). Electrolyte = KNO_3

— Courbe calculée à partir des valeurs de γ_F données dans la littérature⁶

- Valeurs déterminées expérimentalement par l'intermédiaire de l'erreur sur la concentration

représentées sur la Fig. 2 doivent donc être considérées comme des erreurs minimum, et ceci d'autant plus que les calculs ont été effectués en supposant ΔE_j nul. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par les résultats pratiques. Mais ce cas est particulier par le fait que les mobilités des ions de l'électrolyte utilisé (KNO_3) sont très voisines de celles des ions K^+ et Cl^- contenus dans le pont de l'électrode de référence. En pratique, dans les milieux complexes, cette situation est rarement réalisée, et ΔE_j n'est pas toujours négligeable.

De toutes manières, comme il est difficile d'ajouter dans une solution un électrolyte en concentration très supérieure à 1 M, la Fig. 2 montre que l'utilisation de cette méthode pour les solutions plus concentrées que 0,1 M risque de provoquer des erreurs importantes.

II. Potentiométrie linéaire par compensation

La méthode, développée par DURST², consiste à mesurer la différence de potentiel E existant entre deux électrodes spécifiques de même nature, plongeant l'une dans une solution de comparaison (les paramètres correspondant portent l'indice 2) et l'autre dans la solution à doser (paramètres d'indice 1). On a alors :

$$E = E_1 - E_2 = (E_{0,1} - E_{0,2}) + (E_{j,1} - E_{j,2}) + \ln \left[\frac{(\gamma_{A,1} \cdot C_{A,1} / \alpha_{A,1})^{k_1}}{(\gamma_{A,2} \cdot C_{A,2})^{k_2}} \right] \quad (3)$$

On pose :

$$\Delta E_j = E_{j,2} - E_{j,1} \quad (4)$$

où $E_{j,1}$ et $E_{j,2}$ sont les potentiels de jonction entre les solutions 1 et 2 respectivement et le pont reliant ces deux solutions. D'autre part, avant d'effectuer la mesure proprement dite, on place dans les compartiments 1 et 2 une même solution étalon d'activité γC et on équilibre le système en annulant le potentiel entre les deux électrodes. On a donc :

$$E_{0,1} - E_{0,2} = (k_2 - k_1) \cdot \ln(\gamma C) + \Delta E \quad (5)$$

Enfin, pour effectuer la mesure de la concentration de la solution étudiée, on ajuste la concentration de la solution de comparaison ($C_{A,2}$ jusqu'à ce que le potentiel E (équation 3) soit nul à l'erreur de mesure ΔE près. Dans ce cas, en combinant les équations (3), (4) et (5) on a :

$$\begin{aligned} \ln(C_{A,1}) &= \ln \left(\frac{C'_{A,1}}{\alpha_{A,1}} \right) \\ &= \underbrace{\frac{k_2}{k_1} \cdot \ln \left[\frac{C_{A,2} \cdot \gamma_{A,2}}{(\gamma_{A,1})^{k_1/k_2}} \right]}_I - \underbrace{\left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right) \ln(\gamma C)}_{II} + \frac{2\Delta E}{k_1} + \frac{\Delta E_j}{k_1} \end{aligned} \quad (6)$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, cette méthode ne donne donc pas plus d'information sur la grandeur de α que la méthode directe.

Le terme II représente l'erreur effectuée en admettant $k_1 = k_2$. On peut poser :

$$II = + \frac{\Delta k}{k_1} \cdot \ln(\gamma C) \quad \text{avec} \quad \Delta k = k_2 - k_1.$$

D'autre part, si l'on admet $(\gamma_{A,1})^{k_1/k_2} \cong \gamma_{A,1}$ l'erreur effectuée sur le terme I vaut :

$$\Delta I = \frac{\Delta k}{k_1} \cdot \ln \left[\frac{C_{A,2} \cdot \gamma_{A,2}}{\gamma_{A,1}} \right] + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta C_{A,2}}{C_{A,2}} + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta \gamma}{\gamma_{A,1}} \quad (\Delta \gamma = \gamma_{A,2} - \gamma_{A,1}).$$

L'erreur totale sur $C_{A,1}$ vaut donc finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_{A,1}}{C_{A,1}} &= \frac{2\Delta E}{k_1} + \underbrace{\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta C_{A,2}}{C_{A,2}}}_{B'} + \underbrace{\left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta \gamma}{\gamma_{A,1}} \right)}_C \\ &+ \underbrace{\frac{\Delta k}{k_1} \cdot \ln \left[\frac{\gamma_{A,2} \cdot C_{A,2}}{\gamma_{A,1}} \cdot \frac{1}{\gamma C} \right]}_D. \end{aligned} \quad (7)$$

Dans cette équation ΔE et $\Delta C_{A,2}$ représentent des erreurs de mesure classiques, alors que les autres termes constituent des erreurs systématiques dues à des différences entre les valeurs des différents paramètres dans les solutions 1 et 2.

Si l'on compare l'équation (7) à l'équation (2) on constate que le terme B n'apparaît plus et est remplacé par un terme B' représentant l'erreur effectuée sur la concentration de la solution de comparaison utilisée. Une telle erreur est toujours beaucoup plus faible que celle due à une variation de E_0 ou E_{ref} , et ceci constitue la principale raison de la plus grande précision de la méthode différentielle par rapport à la méthode directe.

Par contre il apparaît, dans la méthode différentielle une erreur supplémentaire D due à une éventuelle différence entre les pentes k des deux électrodes. Cette erreur peut devenir très importante, même lorsque Δk est faible, si l'étalonnage initial du système est effectué avec une solution de concentration C très différente de $C_{A,2}$.

Enfin l'équation (7) montre que l'erreur C provoquée par des différences de forces ioniques est très voisine de celle qui intervient dans la méthode directe. Cette méthode n'offre donc aucun avantage par rapport à la méthode directe en ce qui concerne l'élimination ou la mise en évidence de l'influence des paramètres liés à la constitution du milieu.

III. Méthode par addition

Cette méthode, proposée par GRAN³ consiste à ajouter dans la solution à étudier, de volume V_0 et de concentration $C_{A,1}$, des volumes connus V d'une solution étalon de concentration $C_{A,2}$, et à mesurer au cours de cette titration un paramètre qui dépend de la concentra-

tion totale, tel que le potentiel E donné par une électrode sélective. Nous avons pu montrer⁵ que, si $C_{A,2}$ est suffisamment grand on a, dans le cas des électrodes solides telles que celle sensible au F^- :

$$\underbrace{(V + V_0) \cdot \exp(E/k)}_Y = \underbrace{\frac{\gamma_{A,1}}{\alpha_{A,1}} \cdot \exp[(E_0 - E_{ref} + E_j)/k]}_R \times [(C_{A,1} + C_s) \cdot V_0 + C_{A,2} \cdot V] \quad (8)$$

où C_s représente la solubilité du cristal constituant l'électrode dans le milieu considéré. En traçant le graphique $Y = f(V)$ on obtient donc une droite (Fig. 3). Le volume V_x , déterminé par extrapolation au point $Y = 0$, permet de calculer $C_{A,1}$:

$$C_{A,1} = -C_{A,2} \cdot \frac{V_x}{V_0} - C_s$$

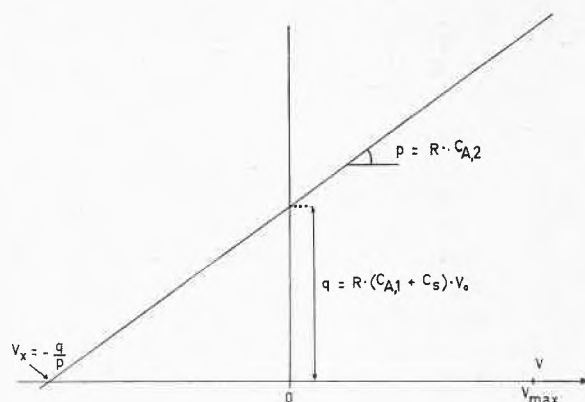


Fig. 3. Courbe de titration obtenue par la méthode d'addition

Un calcul d'erreur appliqué à cette relation conduit à :

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{C_{A,1}} = \left(1 + \frac{C_s}{C_{A,1}}\right) \cdot \left[\frac{\Delta V_x}{|V_x|} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta C_{A,2}}{C_{A,2}}\right] + \frac{\Delta C_s}{C_{A,1}} \quad (9)$$

Exception faite du terme en C_s , l'expérience montre que le facteur le plus important dans l'équation (9) est constitué par l'erreur sur V_x . Cette erreur dépend de deux types de paramètres :

$$\frac{\Delta V_x}{|V_x|} = F(\underbrace{\Delta E_j, \Delta \gamma, \Delta \alpha}_G; \underbrace{\Delta E, \Delta V_0, \Delta V, C_{A,1}, C_{A,2}, C_s, V_0, V_{max}}_H)$$

où les paramètres G dépendent directement de la constitution du milieu et les paramètres H des conditions opératoires.

Une recherche des conditions opératoires optimum en fonction des paramètres H nous a permis de constater⁴ qu'en réalité, pour des erreurs ΔV_0 , ΔV , et ΔE données, l'erreur sur V_x ne dépend que du rapport $(C_{A,2} \cdot V_{max}) / [(C_{A,1} + C_s) \cdot V_0]$, et non des valeurs individuelles des différents paramètres.

Dans le cas d'une électrode constituée de LaF_3 , nous avons pu montrer que C_s vaut $6,3 \cdot 10^{-7} M$ en milieu non complexant. Il n'est donc pas possible de négliger ce terme si $C_{A,1}$ est inférieur à $10^{-5} M$ (Fig. 1). Il est évident qu'en milieu complexant cette limite peut s'élever considérablement. Il est alors nécessaire d'utiliser une autre méthode⁵.

Cette technique présente cependant un avantage important par rapport aux méthodes précédentes, puisque d'une part elle donne une valeur de la concentration totale de la particule A, et que d'autre part elle permet d'obtenir au moins une valeur approchée de $\alpha_{A,1}$ par l'intermédiaire de la pente de la droite, pour autant que

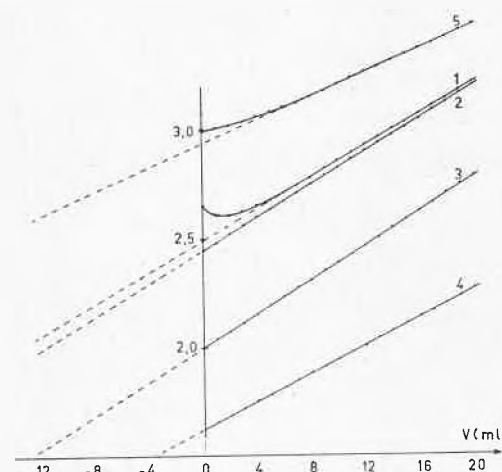


Fig. 4. Courbes obtenues lors de la titration de solutions de F^- de concentration $10^{-4} M$ par une solution étalon de concentration également $10^{-4} M$. Electrolyte: KNO_3 . Force ionique de la solution étalon: $0,1 M$. Force ionique de la solution à titrer: 1: $10^{-3} M$, 2: $10^{-2} M$, 3: $10^{-1} M$, 4: $1 M$, 5: $3,5 M$

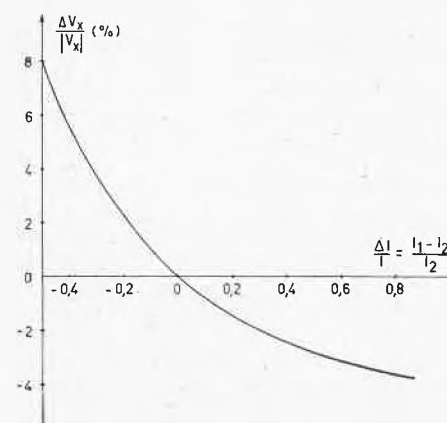


Fig. 5. Erreur relative sur V_x dans le cas d'une solution de $F^- 10^{-4} M$ titrée avec une solution étalon de $F^- 10^{-4} M$. Electrolyte dans les deux solutions: KNO_3 . Force ionique de la solution étalon, $I_2 = 0,1 M$. Force ionique de la solution étudiée: I_1

$\alpha_{A,1}$ soit constant pendant la titration. D'un autre côté, si ce paramètre varie, la courbe obtenue n'est plus linéaire et on a ainsi une information qualitative concernant une éventuelle complexation de A.

Un raisonnement analogue laisserait supposer qu'une variation de E_j ou de γ_A pendant la titration conduit également à une courbe non linéaire. En fait la Fig. 4 montre que des déviations n'apparaissent que pour des très fortes variations de forces ioniques entre la solution étalon et la solution étudiée. Lorsque cette différence est faible, comme c'est le cas généralement, seule la pente de la droite est modifiée, ce qui peut conduire à des erreurs importantes sur la détermination de $C_{A,1}$, comme on peut le voir sur la Fig. 5.

IV. Conclusion

Bien que la méthode d'addition, sous sa forme décrite ici ne présente apparemment pas d'avantages par rapport au deux autres méthodes en ce qui concerne les erreurs provoquées par la force ionique du milieu, son principe semble offrir par contre d'intéressantes possibilités pour l'étude des paramètres liés à la constitution du milieu, et plus particulièrement le degré de complexation de la particule étudiée.

Nous avons pu montrer, par exemple, qu'une modification très simple de la méthode d'addition permet de supprimer totalement les erreurs dues à des variations de force ionique. Elle consiste à utiliser, comme solution étalon, la solution étudiée elle-même, dans laquelle on ajoute une concentration $C_{A,2}$ connue. L'équation (8) devient alors:

$$(V + V_0) \cdot \exp(E/k) = \frac{\gamma_{A,1}}{\alpha_{A,1}} \cdot \exp[(E_0 - E_{ref} + Ej)/k] \\ \times [(C_{A,1} + C_s) \cdot V_0 + (C_{A,2} + C_{A,1}) \cdot V],$$

d'où, par extrapolation :

$$C_{A,1} = -C_{A,2} \cdot \frac{V_x}{V_0 + V_x} - C_s \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_x}.$$

Ce procédé présente l'avantage de ne modifier la force ionique en aucune façon et de ne provoquer que de très faibles variations de $\alpha_{A,1}$ si l'on prend soin d'utiliser une concentration $C_{A,2}$ aussi faible que possible ce qui est réalisable si les paramètres V_0 et V_{max} (Fig. 3) sont choisis de manière convenable⁴. L'application de cette technique au dosage du F^- et du Ca (II) dans le plasma sanguin est actuellement en cours.

Remerciements

Nous remercions ici la maison BECKMAN pour l'appareillage qu'elle a mis à notre disposition.

Bibliographie

1. R. A. DURST, « Ion-selective electrodes », *Nat. Bur. Stand. (Washington) Spec. Publ.* 314 (1969).
2. R. A. DURST, *Anal. Chem.* 40 (1968) 931.
3. A. LIBERTI et M. MASCINI, *Anal. Chem.* 41 (1969) 676.
4. Travaux en cours de publication.
5. Travaux non publiés.
6. R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions* 2^e édition Butterworths Scientific Publications, London 1959.

J. BUFFLE, N. PARTHASARATHY et D. MONNIER
Département de chimie minérale et analytique,
Université de Genève

Neuartige Addukte aus Maleinimiden und Schiff-Basen durch «dipolare Spiro-Bisaddition»

Summary

SCHIFF bases prepared from an aromatic or heterocyclic aldehyde and an amine add 2 molecules of maleimides in a novel dipolar addition giving 1:2-adducts which comprise newly formed tricyclic five-membered spiro structures III. Their stereochemistry (IIIA, IIIA' and III B) is discussed based on NMR-data. An azomethine ylid transition state (V) has been proposed and verified by reaction with a second dipolarophile yielding again a novel spiro ring. This new type of a 1,3-dipolar addition also plays a role in the formation of a 1:3-adduct from 4-vinylpyridine and N-butyl-maleimide.

In Fortführung langjähriger Interessen an der Addition von Dienophilen an Azine^{1a}, die auch die 1,3-2,4- («criss-cross»)-Addition von 2 Molekeln Butylmaleinimid an Benzaldazin unter Bildung von zwei neuen fünfgliedrigen Ringen umfaßte^{1b} (Abb. 1), untersuchten wir

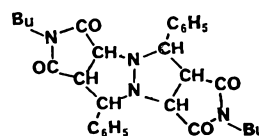


Abb. 1

die Reaktion eines « halben » Benzaldazins, wie es etwa das Benzylidenmethylamin darstellt, mit Maleinsäureimiden.

Ausgehend von den Iminen I (Tabelle 1) ließ man ²R-N-substituierte Maleinimide (II a R = H; II b R = n-C₄H₉; II c R = C₆H₅) in Eisessig, Xylol oder Butanol bei Tempera-

¹ a) TH. WAGNER-JAUREGG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 63 (1930) 3219; M. HÄRING und TH. WAGNER-JAUREGG, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 852. - b) TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL, *Chimia* 19 (1965) 393; TH. WAGNER-JAUREGG, L. ZIRNGIBL, A. DEMOLIS, H. GÜNTHER und S. W. TAM, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1672.

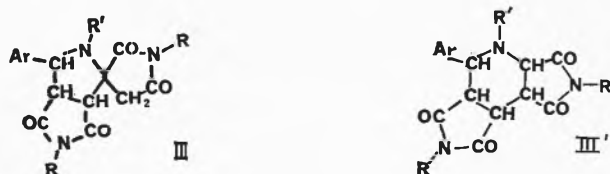
² a) Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, vom 25. März 1970; Erfinder: TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL; b) L. ZIRNGIBL, TH. WAGNER-JAUREGG, E. PRETSCH, D. J. STAGE, N. J. HALES und C. W. PARIS, *Tetrahedron* 27 (1971) im Druck.

* Vorgetragen auf der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne, 8. Mai 1971.

Tabelle 1

Imin I	Ar—CH=N—R'
a	C ₆ H ₅ CH ₃
b	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃
c	m,m',p-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₃ CH ₃
d	α-Furyl- CH ₃
e	α-Pyridyl- CH ₃
f	C ₆ H ₅ — C ₆ H ₅

turen zwischen 80 und 130° 1 bis 10 Std. lang einwirken. Die in befriedigenden Ausbeuten erhaltenen, meist hochschmelzenden Addukte (² und Tabelle 2) aus 1 Mol Imin und 2 Molen Imid (Elementaranalyse) hatten überraschenderweise nicht die für andere 1:2-Addukte aus Iminen und Dipolarophilen bewiesene³ Sechsringsstruktur III'. AB- und AMX-Systeme des NMR-Spektrums ließen sich nur mit einem trizyklischen Fünfringsystem III, einem Spiro-{pyrrolidin-1,2-(pyrrolidino-[3,4-c]pyrrolidin)} in Einklang bringen.



Die 1:2-Addukte III können in räumlichen Isomeren auftreten, von denen im Falle der Reaktion von Ia mit IIc drei isoliert werden konnten (siehe Abb. 2, Tabelle 2 und Tabelle 1^{2b}): Für A und A' (H₂ zu H₃ vermutlich *trans*) mit dem typischen AB-Signal ($\delta_A - \delta_B =$ etwa 1,5 ppm, $J = 17$ bis 19,5 Hz) kann die Isomerie von H₂ zu H₃ wegen der Beweglichkeit des heterozyklischen

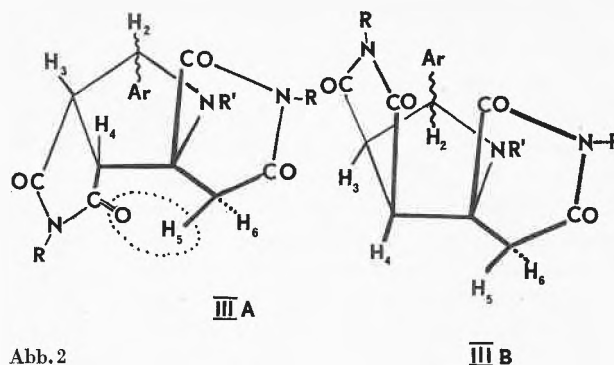


Abb. 2

Fünfrings nicht streng aus den NMR-Spektren abgeleitet werden, doch zeigt sich ein bedeutender Unterschied in den R_f -Werten (Kieselgel in Äther-Benzol 1:1): III (Ar = R = C₆H₅, R' = CH₃) A = 0,55; B = 0,47; A' = 0,15. Beim Isomeren B sind die geminalen Protonen 5 und 6 isochron. Das ist vermutlich auf den größeren Abstand des gegenüberliegenden, hier *trans*-ständigen Carbonyls zurückzuführen.

Die Formulierung des Mechanismus der neuen Reaktion führt über das intermediäre 1:1-Addukt, ein Azomethinylid V, durch weitere Addition zum 1:2-Addukt III in seinen verschiedenen stereoisomeren Formen A, A' und B (siehe Schema). Die Existenz von V ließ sich durch ein Abfangprodukt VI beweisen, als man mit Fumarester ein zweites Dipolarophiles von geringerer⁴ Aktivität als Lösungsmittel* in großem Überschuß verwendete. Ähnliche Abfangreaktionen von intermediären Azomethinyliden führten bisher zur Bildung sechsgliedriger Ringe³.

* Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN und Herrn PD Dr. R. GRASHEY, München, danken wir für freundliche Hinweise.

Tabelle 2. Weitere Spiroverbindungen III (vgl.²). Chemische Verschiebungen in CDCl₃

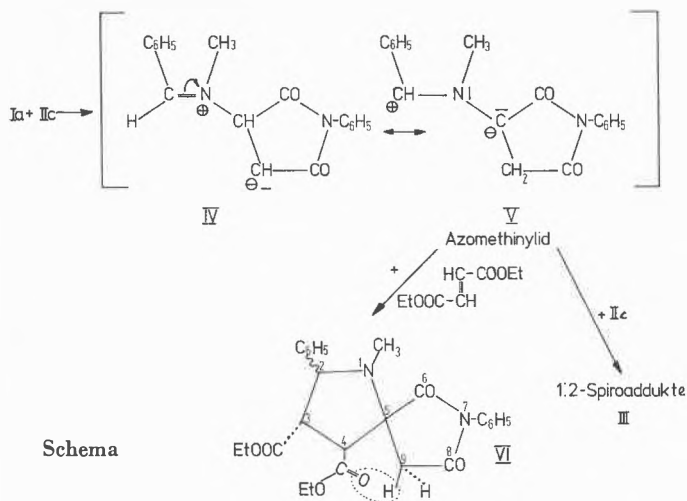
III Struktur	Ar	R	R'	Smp./ umkristallisiert aus	δ_{H_2} (ppm) J_{23} (Hz)	H ₃	J_{34}	H ₄	H ₅	J_{56}	H ₆
A'	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	260 bis 275° Zersetzung / Essigester	4,10 8	3,68	8	3,47	2,74	17,5	3,29
A oder A'	C ₆ H ₅	H	CH ₃	272 bis 278° / i-PrOH	4,43	etwa 3,6	etwa	3,6	2,54	19	3,98
A*	α-Pyridyl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	158 bis 160° / Benzin	4,80 9,5	3,88	8	3,30	2,65	19,5	4,20
A	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	187 bis 189° / Benzin	5,70 9	3,91	8	3,40	2,87	19	4,11
B	dito	dito	dito	127 bis 130,5° / Benzin	5,45 6,5	3,36	10	3,66			3,26
A m,m',p-(CH ₃ O) ₃ -C ₆ H ₃ - **	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	263 bis 266,5° / Methanol	4,60 9,5	3,98	8	3,54	2,88	19,5	4,44

* Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid-d₆

** Ar bei Zimmertemperatur nicht frei drehbar.

³ R. HUISGEN, *Z. Chem.* 8 (1968) 290 und dort zitierte Literatur, vgl. auch I. ZUGRAVESCU, *Revista Chim.* [Bukarest] 21 (1970) 669 und dort zitierte Arbeiten.

⁴ R. HUISGEN, H. SEIDL und I. BRÜNING, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1102; A. ECKEL, R. HUISGEN, R. SUSTMANN, G. WALLBILICH, D. GRASHEY und E. SPINDLER, *Chem. Ber.* 100 (1967) 2192.

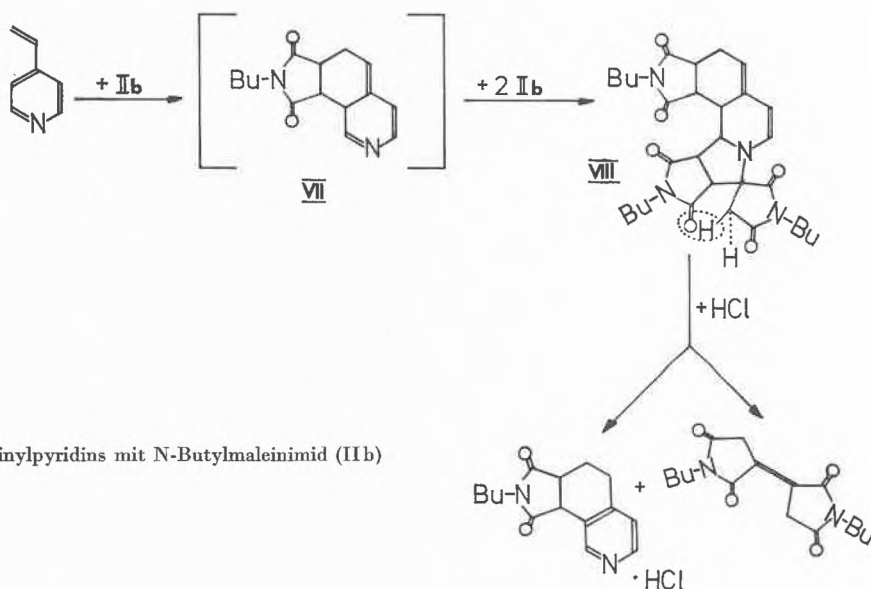


Schema

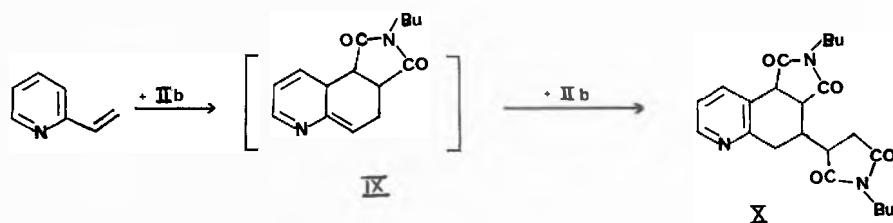
9 Hz; H_{9a} 3,08 ppm, H_{9b} 2,88 ppm, $J_{9a9b} = 19$ Hz; N-CH₃ 2,22 ppm.

Die beschriebenen Reaktionen stellen einen neuartigen Typus dipolarer Cycloadditionen dar, den wir als *dipolare Spiro-Bisaddition* bezeichnen möchten.

Solche Reaktionen können anscheinend auch auftreten, wo man sie gar nicht erwarten würde: 4-Vinylpyridin addierte 3 Molekeln Butylmaleinimid, vermutlich über ein Diels-Alder-1:1-Zwischenaddukt VII, zu einem neuartigen 1:3-Spiroaddukt VIII⁶, während 2-Vinylpyridin nur 2 Molekeln, aber nicht spiroid, zu X anlagert*. Vermutlich entscheidet die Stellung des Stickstoffs in einem Azatrien-System (-C=N-C=C-C=C- in VII bzw. -C=C-C=N-C=C- in IX) und vielleicht auch sterische Verhältnisse über die weitere Reaktionsmöglichkeit der Iminogruppe.



1:3-Addition des 4-Vinylpyridins mit N-Butylmaleinimid (IIb)



1:2-Addition des 2-Vinylpyridins mit N-Butylmaleinimid (IIb)

Wir ließen⁵ in eine bei 90 bis 95°C gehaltene Mischung aus 11,92 g (100 mM) Ia in 200 ml Fumarsäureäthylester eine auf 70° erwärmte Lösung von 17,32 g (100 mM) N-Phenylmaleinimid in 50 ml Eisessig während 2 Std. zufließen und rührten noch 1 Std. bei 90 bis 95°. Nach Erkalten und Verdünnen mit viel Äther erhielt man das 1:1:1-Addukt VI, 3,4-*trans*-Dicarboäthoxy-6,7-dioxo-2,7-diphenyl-1-methyl-1,7-diazospiro-[4,4]nonan der richtigen Elementaranalyse C₂₆H₂₈N₂O₆, Schmp. 171,5 bis 174° / aus Butanol in 16% der theoretischen Ausbeute; NMR in CDCl₃ (60 MHz): δH_2 4,29 ppm (durch Entkopplung bzw. NOE ermittelt), H_3 3,40 ppm, H_4 4,03 ppm, $J_{23} = J_{34} =$

⁵ Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, eingereicht am 28. Mai 1971; Erfinder: L. ZIRNGIBL.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

L. ZIRNGIBL, TH. WAGNER-JAUREGG, C.W. PARIS, Q. AHMED

Forschungsabteilung der Siegfried AG, CH-4800 Zofingen

und E. PRETSCH

Institut für organische Chemie der ETH Zürich

* Die Verknüpfung des zweiten IIb in 8-Stellung ist nicht völlig auszuschließen.

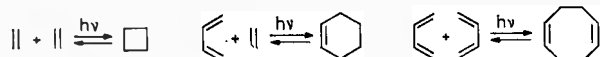
⁶ TH. WAGNER-JAUREGG und Q. AHMED, Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, eingereicht am 11. März 1971.

Zweistufige Singulett-Photocycloadditionen*

Summary

The mechanism of cyclovinyllogous 2 + 2-, 2 + 4-, and 4 + 4-photoadditions and reversions is discussed with respect to their kinetic and stereochemical behavior. In the 2 + 2-additions the occurrence of short lived singlet photointermediates may be used to explain the apparent inability of **1** ($n > 2$) and various 1,4-cyclohexadienes for intramolecular cyclobutane formation to compete with alternative deactivation processes on the basis of orbital overlap and steric hindrance considerations. Irradiation of all mono- and polycyclic 1,4-cyclohexadienes studied yields as major monomeric products the corresponding aromatics, which are more readily prepared by oxidation with 2-chloro-2-nitropropane. The 2 + 4-photoaddition of maleic anhydride, dimethylmaleate and dimethylfumarate with anthracene is *non stereospecific*, as both diesters yield the same adduct **25b** preferentially. On irradiation **26a**, **26b**, and **25b** (as well as *tritycene*) strongly fluoresce and partly revert to anthracene and olefin. Thus cleavage of **26a** occurs with a quantum yield of 0.022. Less efficient is the fluorescence of the 4 + 4-dimer **28**. Its photocleavage into two mols of anthracene at 269 nm follows a first order rate law with a quantum yield of 0.55. Some spectroscopic (NMR, UV) data for the new compounds are reported as well as corrected fluorescence data of the aromatic esters **13**, **19**, and **21**.

Photochemische $2\pi \rightleftharpoons 2\sigma$ Reaktionen besitzen präparative¹ und theoretische² Bedeutung. Zur Aufklärung ihrer Mechanismen können energetische Daten dienen, jedoch sind diese häufig nur schwer zugänglich oder nicht eindeutig interpretierbar. Es wurde daher ein kinetisches Modell entwickelt³, welches ohne Kenntnis solcher Daten auskommt.



Bei der besonders glatt verlaufenden photoreversiblen Quadracyclansynthese $1 \rightleftharpoons 3$ ($n = 1$)⁴ ließ sich durch eine Kombination von Messungen der Quanten- und Fluoreszenzausbeuten sowie des Studiums von Substituenten-, Lösungsmittel-, Lösch- und Sensibilisierungseffekten zeigen, daß bei der direkten Lichtanregung ein zweistufiger Singulettmechanismus zutrifft³. Dabei beträgt die maximale Summe der Quantenausbeuten von Hin- und Rückreaktion 1. Obwohl die genaue elektronische Konfiguration der thermisch nicht erreichbaren und chemisch nicht abfangbaren Zwischenprodukte **2** derzeit nicht experimentell bestimmt werden kann, läßt sich dieses Ergebnis zur Deutung einiger überraschender Befunde bei der intramolekularen $2\pi \rightarrow 2\sigma$ Photocycloaddition

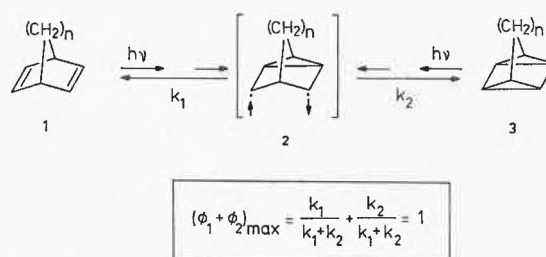
* Vorgetragen auf der Frühjahrs-Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. Mai 1971 in Lausanne.

¹ W. L. DILLING, *Chem. Rev.* 66 (1966) 373; *ibid.* 69 (1969) 845; A. SCHÖNBERG, G. O. SCHENCK und O. A. NEUMÜLLER, *Preparative Organic Photochemistry*, Springer Verlag, Berlin 1968.

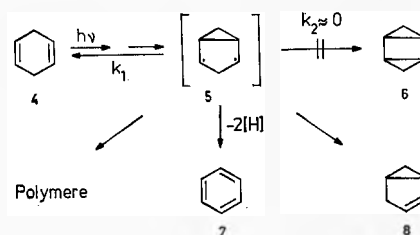
² R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797.

³ G. KAUPF, *Angew. Chem.* 83 (1971) 361.

⁴ G. KAUPF und H. PRINZBACH, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 956; *Liebigs Ann. Chem.* 725 (1969) 52.



heranziehen. So ist bekannt, daß sich in Analogie zur Quadracyclansynthese hochgespannte Prismane (**3**, $n = 0$)⁵ und die Tetracyclen **3** ($n = 2$)⁶ herstellen lassen. Die Synthese der weniger gespannten Homologen ($n > 2$) gelingt dagegen offenbar nicht⁷, und ebensowenig lassen sich aus 1,4-Cyclohexadienen photochemisch Bishomocyclobutadiene gewinnen^{3,8}. Nach dem nicht konzertierten Mechanismus läßt sich dies auf der Grundlage von Molekülmodellen verstehen, wobei für das Zwischenprodukt die Extremfälle der sp^3 - oder sp^2 -Hybridisierung angenommen werden können. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Gliederzahl n in **2** bei praktisch gleichbleibendem C—C-Abstand die Überlappung der Orbitale immer geringer wird, wodurch das Desaktivierungsverhältnis k_2/k_1 kleiner werden sollte. Für die Fälle geringer Orbitalüberlappung können mit der Dreiringspaltung zu **1** Umlagerungen vom Di- π -methan-Typ^{7,9} konkurrieren. Ein Grenzfall, bei dem alle 3 Prozesse (k_1 , k_2 und Umlagerung) konkurrieren, scheint beim Barrelen-System⁹ mit einer olefinischen Brücke realisiert zu sein.



⁵ R. CRIEGEE und R. ASKANI, *Angew. Chem.* 78 (1966) 494; W. SCHÄFER, R. CRIEGEE, R. ASKANI und H. GRÜNER, *ibid.* 79 (1967) 54; W. SCHÄFER und H. HELLMANN, *ibid.* 79 (1967) 566; M. G. BARLOW, R. N. HASZELDINE und R. HUBBARD, *Chem. Comm.* 1969, 202.

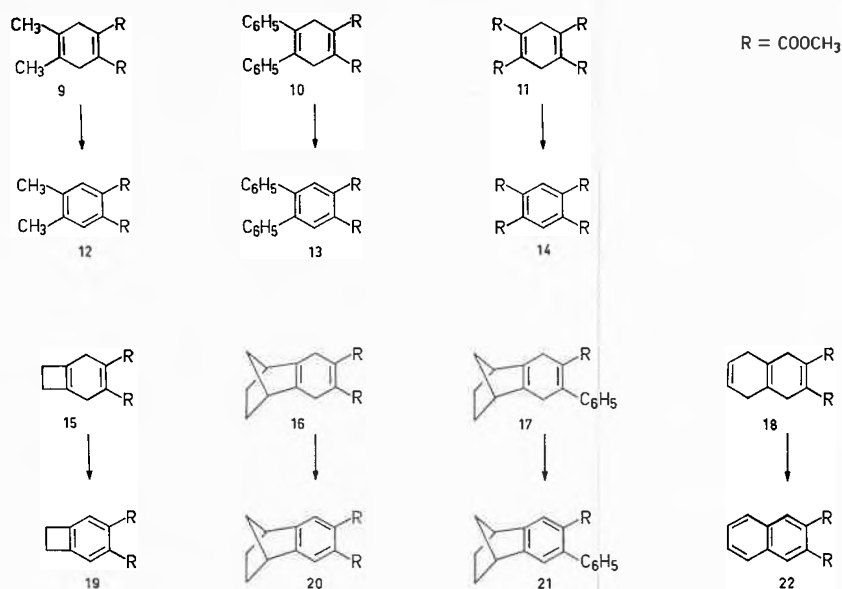
⁶ H. PRINZBACH, W. EBERBACH und G. PHILIPPOSIAN, *Angew. Chem.* 80 (1968) 910; S. F. NELSON und J. P. GILLESPIE, *Tetrahedron Letters* 1969, 3259; *ibid.* 1969, 5059; R. S. H. LIU, *ibid.* 1969, 1409.

⁷ H. PRINZBACH und G. PHILIPPOSIAN, unveröffentlicht; vgl. M. JONES und L. T. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 150; K. KRAFT und G. KOLTZENBURG, *Tetrahedron Letters* 1967, 4357, 4723.

⁸ E. DRUCKREY, M. ARGUELLES und H. PRINZBACH, *Chimia* 20 (1966) 432.

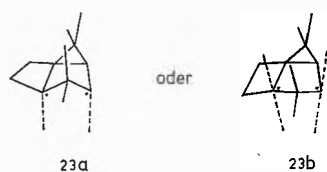
⁹ H. E. ZIMMERMAN, R. S. GIVENS und R. M. PAGNI, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6096; dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

¹⁰ E. L. ALLRED und J. S. HINSHAW, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6885; C. DEBOER und R. BRESLOW, *Tetrahedron Letters* 1967, 1033; N. OBATA und I. MORITANI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 (1966) 2250; D. SEEBACH, *Angew. Chem.* 77 (1965) 119.



Bei den monozyklischen 1,4-Cyclohexadienen erwartet man konformativ flexible Photozwischenprodukte **5**, welche ebenfalls nicht zu den anderweitig zugänglichen Bishomocyclobutadienen **6** desaktivieren können. Statt dessen findet man Aromatisierung¹¹, H-Wanderung⁸ und vor allem Di- und Polymerisation (bei **10** konkurriert auch die übliche Phenanthrenbildung³).

Es war interessant zu prüfen, ob durch Fixierung günstiger Orbitalüberlappung im Zwischenprodukt mittels ankondensierter Ringe unterschiedlicher Größe die Vierringbildung erzwungen werden kann. Die durch Diels-Alder-Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Phenylpropionsäuremethylester an die entsprechenden 1,2-Dimethylen-Verbindungen erhaltenen Derivate **15–18** geben jedoch bei direkter oder sensibilisierter (Aceton, Benzonitril) Lichtanregung in O₂-freier Lösung (–40° bis +30°) keine Bishomocyclobutadiene, sondern, wie die Monocyclen **9–11**, neben Polymeren überwiegend die Aromaten **19–22**¹¹. Daneben treten laut NMR-Analyse geringe Mengen an Umlagerungsprodukten auf¹³. Offenbar wirkt sich die bei einer Annäherung der radikalischen Zentren wie z. B. in **23** zunächst zunehmende sterische Hinderung der inneren 2,5-H nachteilig auf die Vierringbildung aus¹⁴, so daß ausschließlich andere Desaktivierungsprozesse eintreten.



Auch bei den *cyclovinyl*ogenen $2\pi \rightarrow 2\sigma$ Photoadditionen und ihren Photoreversionen muß ein zweistufiger Singulettmechanismus angenommen werden. Als Beispiele dienen photochemische Diels-Alder-Reaktionen mit Anthracen und dessen photochemische 4+4-Dimerisierung.

Bei der selektiven Belichtung von Anthracen ($\lambda > 330$ nm) in Gegenwart einer zehnfachen Menge der Dienophile Maleinsäureanhydrid¹⁵, Maleinsäuredimethylester oder Fumarsäuredimethylester lassen sich neben **13**, **65** bzw. **12%** **28** die 2+4-Addukte **26a** (72%) bzw. **25b** (25 sowie 40%) isolieren. Da beide azyklischen Dienophile nur geringe Mengen des weniger günstigen *cis*-Derivats **26b** liefern (**25b/26b** \approx 98/2) sollte die Reaktion über ein Zwischenprodukt **24b** verlaufen, bei welchem Rotation um die ursprüngliche C–C-Doppelbindung möglich ist. Hierfür spricht auch die – allerdings wenig einheitliche – Photoisomerisierung von **26b** zu **25b** (253,7 nm, NMR-Nachweis). Bei der direkten Belichtung von **26b** und **25b** tritt zudem eine Spaltung in Anthracen und Olefin auf. Letzteres isomerisiert unter der Einwirkung des kurzwelligeren Lichts vorwiegend zu Maleinsäuredimethylester. Wegen der intensiven Absorption der Spaltprodukte und weiterer Nebenreaktionen konnten diese Umwandlungen nicht kinetisch untersucht werden, jedoch verläuft die einheitlichere 2+4-Photocycloreversion von **26a** bei 270 nm in entgastem Acetonitril mit einer Anfangsquantenausbeute von 0,022 (siehe unten). Auch die bei der Maleinsäuredimethylester-Addition ($\lambda > 330$ nm) in geringem Umfang (8%) auftretende sensibilisierte Isomerisierung zu Fumarsäuredimethyl-

¹¹ Zur Gewinnung der Aromaten aus den 1,4-Cyclohexadienen ist deren quantitative radikalische Oxidation mit 2-Chlor-2-nitropropan (vgl. *loc. cit.*¹² und *exp. Teil*) bequemer.

¹² G. KAUPP, *Chem. Ber.* 103 (1970) 990.

¹³ Bei der Belichtung von **9** wurde gaschromatographisch ein Umlagerungsprodukt **8** isoliert und charakterisiert⁸.

¹⁴ Unter diesen Bedingungen dürfte für die Vierringbildung eine, wegen geringer Lebensdauer nicht erreichbare, thermische Aktivierung notwendig sein.

¹⁵ Bei 1000–40000fachem Reagenzüberschuß verläuft diese Reaktion mit einer Quantenausbeute von 0,026: J.P. SIMONS, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 391.

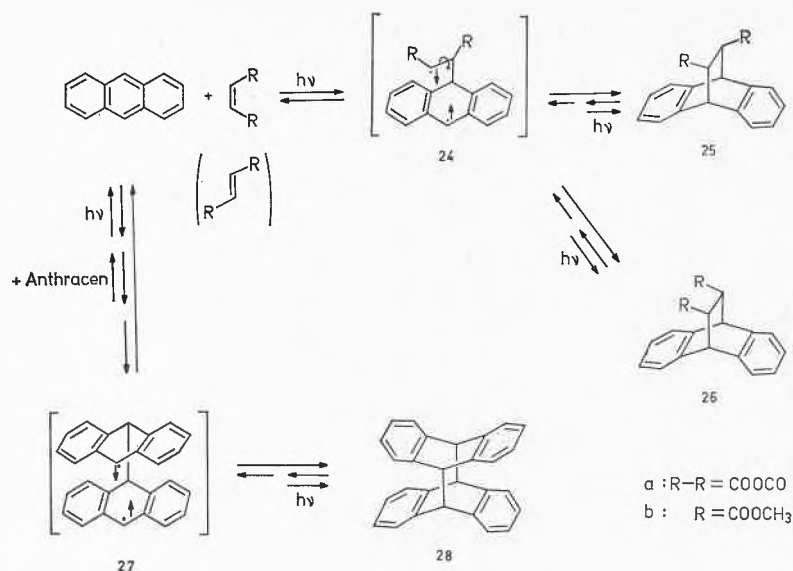


Tabelle 1. Spektroskopische und kinetische Daten der Anthracenaddukte

Verbindung	NMR (τ , CDCl ₃)	uv (CH ₃ CN) λ_{\max} (ϵ)	Fluoreszenz ^a		\varnothing Photo- spaltung
			λ_{\max}	\varnothing FI	
26a ^b	2,45–2,9 (m, 8); 5,1–5,25 (br. AA'XX', 2); 6,45–6,55 (XX'AA', 2)	250 (330), 257 (505), 264 (670), 271 (760)	285	0,16	0,022
26b ^b	2,5–3,1 (m, 8); 5,35–5,45 (br. AA'XX', 2); 6,5 (s, 6); 6,75–6,85 (XX'AA', 2)	252sh (490), 260sh (620), 266 (910), 272,5 (1120)	286	0,50	
25b ^b	2,45–3,05 (m, 8); 5,2–5,3 (br. AA'XX', 2); 6,4 (s, 6); 6,5–6,6 (XX'AA', 2)	251sh (460), 259sh (610), 265 (900), 271,5 (1100)	285	0,38	
Triptycen ^c	2,5–3,25 (AA'BB', 12); 4,6 (br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 1,2$ Hz, 2)	264sh (1730), 269,5 (3200), 277 (4250)	290	0,31	
28 ¹⁹		263 (1400), 271,5 (1660), 282 (1000), 287sh (400)	308 ^d	0,003 ^d	0,55

^a Korrigierte Spektren in entgastem Cyclohexan bei 20° (vgl. *loc. cit.*³).

^b W. E. BACHMANN und L. B. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1458.

^c *Organic Synth. Coll. Vol. 4* (1963) 964.

^d In Acetonitril.

ester muß zumindest teilweise im Sinne einer Zerfallsreaktion von 24 verstanden werden.

Das stereochemische Ergebnis wird von dieser sensibilisierten Isomerisierung nicht verfälscht. Bei der Belichtung im molaren Verhältnis bilden sich aus Anthracen und Fumarsäuredimethylester nur etwa 5% 25b. Auch läßt sich unter diesen Bedingungen keine anthracensensibilisierte ($\lambda > 330$ nm) Isomerisierung von 26b zu 25b nachweisen.

Der Singulettcharakter dieser Additionen ergibt sich in allen Fällen aus der schon in hoher Verdünnung wirkungsvollen Löschung der Anthracenfluoreszenz¹⁶. Auch die Photospaltung des Maleinsäureanhydridaddukts 26a verläuft ohne vorübergehende Multiplizitätsänderung, wie die nur geringfügige Verminderung der Quantenausbeute von 0,022 auf 0,015 bei Sauerstoffsättigung zeigt, und welcher eine gleichfalls wenig ausgeprägte Löschung der intensiven Fluoreszenz von 26a durch Sauerstoff parallel geht. Ähnlich wie bei 26a findet man intensive

strukturlose Fluoreszenz bei den Derivaten 25b und 26b. Dies scheint eine allgemeine Eigenschaft derartiger Anthracenaddukte zu sein, wie das gleichartige Verhalten des strukturverwandten Triptycen¹⁷ zeigt (siehe Tabelle). Demgegenüber fluoresziert das nach einem Singulettmechanismus mit einer maximalen Quantenausbeute von 0,3¹⁹ erhältliche 4+4-Addukt 28 nur mit geringer Quantenausbeute (siehe Tabelle). Die photochemische Spaltung von 28 bei der 269-nm-Belichtung in 5·10⁻⁵ molarer Lösung (Acetonitril) verläuft bis > 90% Umsatz nach einer Reaktion erster Ordnung²⁰ mit einer Quan-

¹⁷ Für dieses Diels-Alder-Addukt aus Anthracen und Dehydrobenzol wurde bei tiefer Temperatur Phosphoreszenz nachgewiesen¹⁸. Zur Photochemie von Triptycen vgl. *loc. cit.*¹⁵.

¹⁸ N. J. TURRO, M. TOBIN, L. FRIEDMAN und J. B. HAMILTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 516; T. D. WALSH, *ibid.* 91 (1969) 515.

¹⁹ E. J. BOWEN, *Advanc. Photochem.* 1 (1963) 23; dort Hinweise auf weitere Arbeiten.

²⁰ Isosbestische Punkte bei 226, 269, 283 nm. Zur Auswertung wird der folgende «steady state»-Ausdruck verwendet (Definition der Symbole in *loc. cit.*⁴):

$$2,3 \log \frac{[28]_0}{[28]} = \frac{1000 \cdot \varnothing I_0}{V [28]_0} (1 - 10^{-E_{\text{isobest.}}}) t$$

¹⁶ Über quantitative Messungen der Wirksamkeit verschiedener Olefine werden wir berichten.

tenausbeute von 0,55. Bei Sauerstoffsättigung wird die Quantenausbeute praktisch nicht verändert ($\varnothing = 0,53$), wodurch wiederum ein Ablauf ohne vorübergehende Multiplizitätsänderung gesichert sein dürfte.

Obwohl die kinetischen Daten und die Fluoreszenzparameter²¹ in diesem bimolekularen Fall wegen des Auftretens eines fluoreszierenden Anthracenexcimeren²¹ als Zwischenprodukt keine eindeutige Entscheidung zwischen einer gleichzeitig oder nacheinander stattfindenden Bildung bzw. Lösung der 9-9'- und 10-10'- σ -Bindungen zulässt, ist ein weiteres Zwischenprodukt vom Typ 27 wahrscheinlich, welches während der Dauer einer begrenzten Zahl von Schwingungsrelaxationen entweder dissoziiert oder die zweite σ -Bindung zu 28 schließt. Hierfür sprechen die beträchtlichen geometrischen Veränderungen bei diesen Prozessen (vgl. *loc. cit.*¹⁹) die geringe Dauer molekularer Schwingungsvorgänge (10^{-13} bis 10^{-14} sec²²) sowie die Analogie zu den niedrigeren cyclovinylgen Fällen.

Zusätzliche Informationen erwarten wir von intramolekularen Modellen, wie etwa Tetrabenzo [2,2] paracyclophan²³.

Beschreibung der neuen Substanzen und der Bestrahlungsbedingungen

1,2-Dimethoxycarbonyl-4,5-dimethylbenzol 12:

- a) 224 mg (1 mMol) 9⁸ [Smp. 76°; NMR (CDCl₃): 6,25 (s, 6); 7,1 (br. s, 4); 8,35 (s, 6)] werden in 50 ccm Acetonitril bei 20° 10 Stunden mit dem Licht des Quecksilberniederdruckbrenners (Hanau TNK 6/20, etwa $4 \cdot 10^{21}$ Quanten/Stunde) unter Reinstickstoff bestrahlt. Nach Chromatographie (SiO₂/CH₂Cl₂) erhält man 67 mg (30%) 12.
- b) 800 mg (3,6 mMol) 9 in 50 ccm 1-molarer methanol. Natriummethylatlösung werden mit 4 ccm 2-Chlor-2-nitropropan eine Stunde rückfließend erhitzt (N₂). Nach Ansäuern mit HCl, Zerstörung des Säureüberschusses mit Diazomethan und Ausäthern erhält man 760 mg (95%) 12. Smp. 56° (CH₃OH).
NMR (CDCl₃): τ 2,5 (s, 2); 6,1 (s, 6); 2,3 (s, 6).
C₁₂H₁₄O₄ (222,2): ber. C 64,85, H 6,33; gef. C 64,58, H 6,09%.

1,2-Dimethoxycarbonyl-4,5-diphenylcyclohexadien-(1,4) 10:

2,1 g (10 mMol) 2,3-Diphenylbutadien²⁴ werden mit 2,85 g (20 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und 12 Stunden auf 75° erhitzt. Danach wird überschüssiges Reagens im Vakuum abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Ausbeute 90%, Smp. 135° (CH₃OH).
UV (CH₃CN): λ_{\max} [nm(ϵ)] 222 (18 000), 277 sh (3000); 310 sh (300).
NMR (CDCl₃): τ 2,7-3,15 (m, 10); 6,2 (s, 6); 6,5 (s, 4).
C₂₂H₂₀O₄ (348,4): ber. C 75,83, H 5,79; gef. C 75,63, H 5,77%.

Durch Bestrahlung geht 10 mit 62%³ durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation mit 98% in 13²⁴ [NMR (CDCl₃): 2,2 (s, 2) 2,7-2,85

(m, 10); 6,05 (s, 6); Fluoreszenz (Cyclohexan) λ_{\max} 380 nm] über.

1,2,4,5-Tetramethoxycarbonylcyclohexadien-(1,4) 11:

11 ist entsprechend 10 aus 2,3-Dimethoxycarbonylbutadien²⁵ und Acetylendicarbonsäuredimethylester in 94% Ausbeute erhältlich. Smp. 132° (CH₃OH).

NMR (CDCl₃): 6,2 (s, 12); 6,65 (s, 4).

C₁₄H₁₈O₈ (312,3): ber. C 53,84, H 5,16; gef. C 53,58, H 4,95%.

Durch achtstündige Belichtung wie bei 9 erhält man 30%, durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 100% 14²⁶ [NMR (CDCl₃): 2,0 (s, 2); 6,05 (s, 12)].

3,4-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[4,2,0]octadien-(1[6],3) 15:

400 mg (5 mMol) 1,2-Dimethylcyclobutan²⁷ und 1,4 g (10 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester werden fünf Stunden unter N₂ rückfließend erhitzt und wie 10 aufgearbeitet. (Ausbeute etwa 80%.) Smp. 75-80° (Heptan).

(Die Substanz enthielt etwa 3% 19).

NMR (CDCl₃): 6,2 (s, 6); 7,0-7,15 (m, 4); 7,35-7,5 (m, 4).

3,4-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[4,2,0]octatrien-(1[6],2,4) 19:

Durch sechzehnstündige Bestrahlung von 15 (entsprechend 9) werden 35%, durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 97% 19 erhalten. Smp. 70° (CH₃OH).

UV (CH₃CN): 208 (34 500); 237 (7400); 274 sh (1000); 285 sh (630).

Fluoreszenz (CH₃CN): 326, 342 sh.

NMR (CDCl₃): 2,65 (s, 2); 6,1 (s, 6); 6,75 (s, 4).

C₁₂H₁₂O₄ (220,2): ber. C 65,45, H 5,49; gef. C 65,33, H 5,52%.

4,5-Dimethoxycarbonyl-tricyclo[6,2,1,0^{2,7}]undecatrien-(2[7],3,5) 20:

Durch zehnstündige Belichtung von 16²⁸ [NMR (CDCl₃): 6,2 (s, 6); 6,95 (AB, $\nu_2 - \nu_3 = 1,5$ Hz, 4); 7,2-7,35 (m, 2); 8,1-9,1 (m, 6)] bzw. 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation entsprechend 9 werden 20 bzw. 100% 20 als farbloses Öl erhalten, welches durch Kurzwegdestillation (Badtemperatur 100°, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr) vom Lösungsmittel befreit wird.

NMR (CDCl₃): 2,5 (s, 2); 6,1 (s, 6); 6,5-6,65 (m, 2); 7,8-9,1 (m, 6).

C₁₅H₁₈O₄ (260,3): ber. C 69,21, H 6,20; gef. C 69,41, H 6,31%.

4-Methoxycarbonyl-5-phenyl-tricyclo[6,2,1,0^{2,7}]undecadien-(2[7],4) 17:

1,8 g (15 mMol) 2,3-Dimethylenbicyclo[2,2,1]heptan²⁸ und 2,25 g (15 mMol) Phenylpropionsäuremethylester werden unter N₂ 100 Stunden auf 102° erhitzt. Die nicht völlig umgesetzten Reagenzien werden durch fraktionierte Kurzwegdestillation (Badtemperatur bis 180°, 10^{-3} Torr) von 3,35 g (80%) eines farblosen Öls (Gehalt an 21: 1-2%) abgetrennt.

NMR (CDCl₃): 2,55-3,0 (m, 5); 6,6 (s, 3); 6,8-7,05 (m, 4); 7,15-7,35 (m, 2); 8,0-9,3 (m, 6).

4-Methoxycarbonyl-5-phenyl-tricyclo[6,2,1,0^{2,7}]undecatrien-(2[7],3,5) 21:

Durch Belichtung einer $4 \cdot 10^{-2}$ -molaren Acetonitrillösung (Quecksilberhochdruckbrenner Hanau Q-81, Pyrexfilter) von 17

²¹ Übersicht: J. B. BIRKS, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Interscience, New York 1970.

²² Vgl. z. B. H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 239 ff.

²³ J. H. GOLDEN, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741.

²⁴ K. ALDER und J. HAYDN, *Liebigs Ann. Chem.* 570 (1950) 201.

²⁵ A. L. BARNEY und H. B. STEVENSON, *U. S. Pat.* 2870196 (1959); *Chem. Abstr.* 53 (1959) P 11 237 f.

²⁶ F. FEIST, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44 (1911) 135.

²⁷ A. T. BLOMQUIST und J. A. VERDOL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 109.

²⁸ K. ALDER und A. GRELL, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2198; dort weitere Hinweise.

(N₂, 20°) erhält man 88%, durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 100% farblose Kristalle.

Smp. 84° (CH₃OH und Vakuumsublimation).

UV (CH₃CN): 209 (33500), 223sh (26500), 251sh (10500), 288sh (2200).

Fluoreszenz: 371 nm in CH₃CN; 358 nm in Cyclohexan (Fluoreszenzausbeute: 0,003).

NMR (CDCl₃): 2,35 (s, 1); 2,65 (br. s, 5); 2,8 (s, 1); 6,4 (s, 3); 6,5–6,7 (m, 2); 7,85–9,1 (m, 6).

C₁₉H₁₈O₂ (278,4): ber. C 81,99, H 6,52; gef. C 81,85, H 6,50%.

2,3-Dimethoxycarbonyl-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin 18:

2,1 g (20 mMol) 4,5-Dimethylcyclohexen-(1)²⁹ in 20 ccm CCl₄ werden unter N₂ mit 3,6 g (25 mMol) Acetylcyclohexen-säuredimethylester versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion läßt man über Nacht stehen, dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab und bringt das farblose Öl in *n*-Heptan zur Kristallisation (Ausbeute quantitativ). Smp. 86°.

NMR (CCl₄): 4,3–4,35 (m, 2); 6,1 (s, 6); 7,1–7,25 (m, 4); 7,4–7,55 (m, 4).

C₁₄H₁₆O₄ (248,3): ber. C 67,73, H 6,50; gef. C 67,63, H 6,44%.

18 liefert bei der fünfständigen Belichtung entsprechend 9 25%, bei der 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 95% 2,3-Dimethoxycarbonylnaphthalin 22³⁰ [NMR (CDCl₃): 1,8 (s, 2); 1,95–2,5 (AA'BB', 4); 6,05 (s, 6)].

²⁹ W. J. BAILEY und J. ROSENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 73.

³⁰ D. N. BURDGE und N. L. ALLPHIN, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 457.

Anthracenphotoadditionen:

2 · 10⁻³ molare Lösungen von Anthracen in Benzol werden bei 20–25° unter Durchleiten von N₂ in Gegenwart der Dienophile (2 · 10⁻² molar) mit dem gefilterten Licht [1 cm 0,8 molare Cu(NO₃)₂-Lösung; λ > 330 nm] eines Hanovia-450-Watt-Quecksilberhochdruckbrenners während einer Stunde belichtet. [Unter diesen Bedingungen ist keine Isomerisierung von Fumarsäuredimethylester zu Maleinsäuredimethylester nachweisbar (NMR).] Man dampft zur Trockne, sublimiert oder destilliert überschüssiges Olefin im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit Methylenchlorid und sublimiert 26a (140°, 5 · 10⁻⁴ Torr) bzw. chromatographiert 25b (SiO₂, CH₂Cl₂). Der Extraktionsrückstand besteht aus reinem 28.

Zur präparativen Gewinnung der Addukte (z. B. 26a) ist die weniger selektive Arbeitsweise bei Pyrexfilterung mit etwas verminderter Ausbeute bequemer:

3,6 g (20 mMol) Anthracen und 20 g Maleinsäureanhydrid in 500 ccm Benzol werden mit der Hanovia-Lampe durch einen wassergekühlten Pyrexstutzen 12 Stunden belichtet. Man filtriert 4 g farblofes Festprodukt ab, arbeitet die Mutterlauge wie oben auf und erhält nach Sublimation 3,1 g (55%) 26a (Smp. 259°).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

GERD KAUPP

Chemisches Laboratorium der Universität
D-78 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

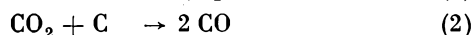
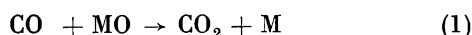
Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'étain*

Summary

The properties of a molecular amplifier based on the system C + SnO₂ have been studied in a single oven followed by a column for separating CO and CO₂ by v.p.c. Amplification factors are 1,78 per amplifier element at 970°C instead of the theoretical value 2, and 2,83 instead of 4 with two elements. The importance of temperature, grain diameter, mean life time and of the regeneration processes is discussed.

1. Introduction

Bien que le principe des amplificateurs moléculaires soit connu depuis longtemps¹, leur réalisation pratique se heurte à de sérieuses difficultés. Le montage de MARTIN *et al.*², en particulier, se base sur les réactions (1) et (2), où le métal M utilisé est Cu.



Il se réalise à l'aide de deux fours, l'un à 980°C pour la réaction (2), et l'autre à 670°C pour la réaction (1). Le facteur d'amplification en CO obtenu par MARTIN *et al.*²

est de l'ordre de 1,9 ± 0,1, mais le montage adopté présente les inconvénients que les pics ont un traînage considérable, que CO₂ résiduel n'est pas dosé mais absorbé dans NaOH, et que le tube de réaction choisi, en acier inox, n'est pas à l'abri d'une réaction avec le gaz à 980°C.

Le présent mémoire est consacré à l'étude d'un amplificateur à un seul four, suivi d'une colonne chromatographique qui permette de séparer CO de CO₂, afin de les doser indépendamment. Comme les réactions (1) et (2) devront s'effectuer à la même température (T > 900°C), il faut renoncer à CuO comme agent oxydant de (1). L'oxyde MO à utiliser doit avoir une enthalpie libre de formation aussi négative que possible (pour que la pression de dissociation de O₂ soit minimum) mais néanmoins pas aussi négative que la variation d'enthalpie libre de la réaction (1). Les seuls oxydes non fusibles entrant en considération sont Cu₂O, MnO, CoO, et SnO₂. SnO₂ seul a été retenu car il n'attaque pas la silice et il est facile à régénérer après réduction.

2. Partie expérimentale

Le four est un tube de sillimanite de 47 cm de long et 4 cm de diamètre entouré d'un corps de chauffe de nichrome consommant 600 W pour se maintenir à 900°C. Le four chauffe de un à quatre tubes de silice de 8 mm de diamètre destinés à contenir

* Présenté à l'assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, le 8 mai 1971 à Lausanne.

¹ W. SCHÖNINGER, *Microchem. J.* 11 (1966) 469.

² A. J. P. MARTIN, R. P. W. SCOTT et T. WILKINS, *Chromatographia* 2 (1969) 85.

le charbon actif et SnO_2 . Le charbon utilisé a été calciné sous azote, après avoir été concassé et tamisé entre 250 et 450 μ .

Le gaz porteur (He) traverse successivement la première voie du catarrhomètre, puis l'injecteur de CO ou de CO_2 , le tube de silice du four, la colonne chromatographique, et la deuxième voie du catarrhomètre. La colonne chromatographique est un tube de verre de 2,35 m rempli de Porapak R et maintenu à 50°C. Les temps de rétention de CO et CO_2 sont respectivement de 16,6 et 23,4 min, avec un débit d'hélium de 40 ml/min. Le signal issu du catarrhomètre est enregistré sur un enregistreur graphique et intégré électroniquement. Le volume de gaz injecté peut varier de 0,1 à 1 ml.

Un élément d'amplification type est formé de 2 cm de charbon (\varnothing 300 μ), suivi de 2 cm de kieselgur (\varnothing 150 μ) puis de 2 cm de SnO_2 (\varnothing 100 μ) dans le même tube de silice. La capacité de réduction de SnO_2 dépend de sa finesse de grain : 1 gramme de SnO_2 peut oxyder respectivement 4 ml et 10 ml de CO avant de se colorer en surface, si l'on prend des grains de 300 μ et 100 μ de diamètre. La durée de vie d'un élément type est limitée par les impuretés (O_2) qui forment du CO sur le charbon à haute température et limitent la durée de vie de SnO_2 à un maximum de 20 heures environ en l'absence de tout gaz injecté. Le SnO_2 devenu gris superficiellement peut facilement être régénéré par chauffage au chalumeau de la seule portion du tube qui le contient, dans un courant d'oxygène.

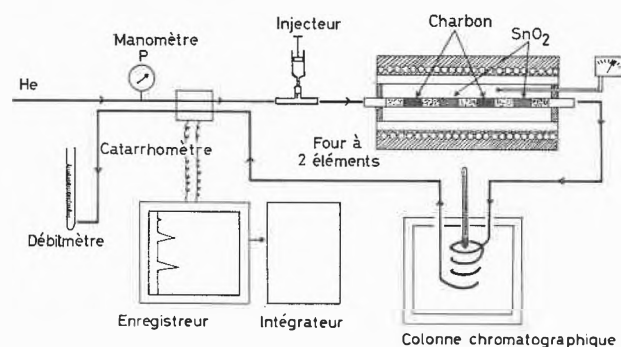


Fig. 1. Amplificateur moléculaire à un seul four. Schéma du dispositif expérimental utilisé

3. Résultats

Les cinq séries d'essais suivants ont été effectués à des températures voisines de 900°C : étude de la réduction de CO_2 sur C seul, puis de l'oxydation de CO sur SnO_2 , puis étude des deux types d'éléments SnO_2 suivi de C, et de C suivi de SnO_2 , et enfin étude du couplage de deux éléments. Les résultats sont consignés dans le tableau 1, pour une injection de 0,3 ml de gaz, et un débit d'hélium de 36 ml/min. Les résultats tabulés montrent que l'oxy-

Tableau 1. Analyse du CO et du CO_2 sortant du four

Réactif solide	Injection	m_{CO}^a	$m_{\text{CO}_2}^a$	T (°C)	P (atm)
C	CO	1	0	920	1,6
C	CO_2	1,78	0,11	920	1,6
C	CO_2	1,92	0,04	970	1,6
SnO_2	CO_2	0	1	890	1,5
SnO_2	CO	0,02	0,98	890	1,5
SnO_2	CO	0	1	950	1,5
$\text{SnO}_2 + \text{C}$	CO	1,89	< 0,05	970	1,6
$\text{C} + \text{SnO}_2$	CO	0	1	900	1,6
$\text{C} + \text{SnO}_2$	CO_2	0	1,74	900	1,6
$\text{C} + \text{SnO}_2$	CO_2	0	1,78	970	1,6
$\text{SnO}_2 + \text{C} + \text{SnO}_2 + \text{C}$	CO	2,83	< 0,05	970	1,8

^a m_{CO} et m_{CO_2} représentent les résultats de l'intégration des pics de CO et de CO_2 ; leur valeur numérique exprime le rapport du nombre de moles de CO ou CO_2 sortant de la colonne sur celui du gaz injecté.

dation de CO sur SnO_2 est quantitative au-dessus de 900°C, mais que la réduction de CO_2 sur C n'est jamais complète même à 970°C. D'autres essais ont été effectués à $T > 1000^\circ\text{C}$, où la conversion de CO_2 en CO sur C dépasse le rendement de 99% à 1050°C, mais à cette température, la pression de dissociation de O_2 de SnO_2 devient trop élevée, ce qui abrège la durée de vie moyenne de l'élément. Contrairement à ce qu'observe MARTIN *et al.*², le rendement de la réaction (2) ne décroît pas à $T > 1000^\circ\text{C}$, mais il reste au contraire supérieur à 0,99 jusqu'à 1170°C, température maximum que nous ayons atteinte.

A la température optimale de 970°C, le rendement de conversion d'un élément C + SnO_2 est de 1,78 au lieu de 2 théoriquement. Avec deux éléments couplés, on obtient 2,83 soit $(1,68)^2$. Deux éléments en série se comportent donc bien comme deux amplificateurs moléculaires en série, mais avec un gain assez modeste par rapport à la valeur théorique de 4. Il semble néanmoins que rien n'empêche une juxtaposition de davantage d'éléments en série, car les pics mesurés par chromatographie montrent une traînée remarquablement peu prononcée.

M. COSANDEY et E. FORTE

Institut de Chimie Physique
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Conformation in Solution of Some Oligomeric Peptides Derived from L-Isoleucine*

Introduction

Since it possesses a branching on the β -carbon atom, L-isoleucine has been classified¹ as a non- α -helix forming amino acid. In fact, poly-L-isoleucine has been shown by different authors² to adopt in the solid state a β -structure; however, because of its extremely low solubility, no solution studies on this polymer have been carried out up to now.

In order to get some clues as to which conformation (s) long sequences of L-isoleucine residues might assume in solution, we have investigated optical activity, UV absorption and CD in TFE³ solution of the first six members of the homologous series with the general formula Boc-Ile_n-OMe (n between 1 and 6 inclusively)⁴, and the optical activity in TFA solution of the corresponding trifluoroacetic acid salts, TFA · H-Ile_n-OMe. In this communication we report and discuss the results obtained.

Experimental

The synthesis of the oligomers was carried out in a stepwise fashion by conventional techniques. The details of the preparation and purification of these oligomers will be given elsewhere.

All solutions were prepared at room temperature. The solutions of the trifluoroacetic acid salts were obtained by dissolving the Boc-protected compounds in pure TFA.

The concentration of the solutions was evaluated using as the volume the value calculated on the basis of their weight and the density of the solvent employed.

The optical activity, UV absorption and CD results are reported in terms of residue molar quantities, $[m]$, ϵ_{res} and $[\theta]$ respectively. These were calculated by dividing the corresponding molar quantities by the number of L-isoleucine residues present in the molecules of the compounds investigated.

Results and discussion

The rotatory power in TFE solution of the first five members of the Boc-protected homologous series proved to be independent of the concentration in the investigated range from 0.025 g/100 ml to 0.200 g/100 ml. Except

for Boc-Ile-OMe only minor variations could be observed for the rotatory power of these compounds when the temperature was raised from 25°C to 55°C (Table 1). The residue molar rotation at 436 nm becomes increasingly more negative as the number of residues increases from 1 to 4, remaining then practically constant in the transition from the tetra- to the pentapeptide. A similar negative increase of the residue molar rotation by lengthening of the oligopeptide chain was observed also for the trifluoroacetic acid salts in the random coil forming solvent TFA, but here the trend continues beyond the tetrapeptide⁵ (Table 1). The residue molar rotation of the L-isoleucine oligomers in TFA apparently tends to a limiting value which very likely corresponds to the molar rotation of L-isoleucine residues belonging to an infinitely long chain in the random coil conformation. The data of Table 1 suggest that this limiting value should not be very different from the residue molar rotation of the Boc-protected tetra- and pentapeptide in TFE.

The above results seem to indicate that the lower Boc-protected oligomers ($n < 6$) are present in an unordered conformation in TFE. The CD results (Table 1) are consistent with this interpretation. In fact, the CD spectra of the tri-, tetra- and pentapeptide showed a negative dichroic band at 198 nm, and a negative band centered

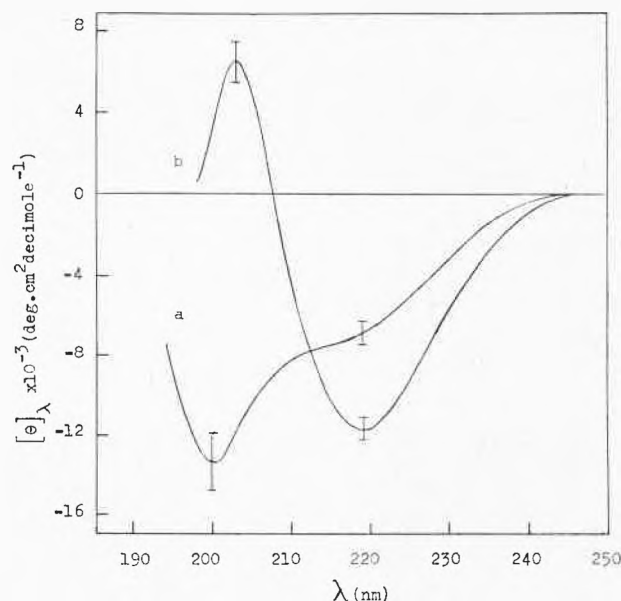


Fig. 1. Circular dichroism of Boc-Ile_n-OMe in TFE at two different concentrations (curve a: 0.030 g/100 ml; curve b: 0.059 g/100 ml)

* Received May 26, 1971.

¹ E. R. BLOUT, in *Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins* (M. A. STAHLMAN, ed), University of Wisconsin Press, Madison 1962, p. 275.

² a) W. T. ASTBURY, C. E. DALGLIESH, C. E. DARMON and G. B. B. M. SUTHERLAND, *Nature* 162 (1948) 596; b) C. DE LOZÉ, G. D. FASMAN and E. R. BLOUT, quoted in E. R. BLOUT, footnote 1; c) E. R. BLOUT and E. SHECHTER, *Biopolymers* 1 (1963) 565.

³ The following abbreviations are used: TFE stands for 2,2,2-trifluoroethanol; TFA for trifluoroacetic acid; Boc for *t*-butyloxycarbonyl; Ile for L-isoleucyl and OMe for methyl ester.

⁴ While this manuscript was in preparation, we found the summaries of two communications presented at a recent regional meeting of the Italian Chemical Society, which concern a similar investigation in solution on this same homologous series of Boc-protected oligomers of L-isoleucine, but with n extending to 8 [C. TONIOLO, *Chim. e Ind.* 52 (1970) 1039].

⁵ A similar effect of the molecular size has been noticed by M. GOODMAN, E. E. SCHMITT and D. A. YPHANTIS [*J. Amer. Chem. Soc.* 84, (1962) 1288] in the case of the oligomers of γ -methyl-L-glutamate in an other random coil forming solvent, i.e. dichloroacetic acid.

Table 1. Physical properties in solution of the Boc-protected compounds of the series Boc-Ile_n-OMe with *n* between 1 and 6 inclusively, and of the corresponding trifluoroacetic acid salts

<i>n</i>	Concentration g/100 ml ^a	Boc-Ile _n -OMe (in TFE)				TFA · H-Ile _n -OMe (in TFA)			
		UV		CD	$[m]_{436}^c$		$[m]_{436}^c$		
		λ_{\max} , nm	ϵ_{res}	band positions, nm ^b	25°C	55°C	25°C	55°C	
1	<i>d</i>	< 188	^e	^e	— 35.5	— 55.8	+ 152	+ 123	
2	<i>d</i>	< 188	^e	223 (—); 211 (c-o); 199 (+)	— 149	— 158	+ 112	+ 80	
3	<i>d</i>	188	6150	219 (—); 198 (—)	— 226	— 235	— 26.5	— 43.9	
4	<i>d</i>	189	6350	218 (—); 198 (—)	— 261	— 268	— 112	— 125	
5	<i>d</i>	190	6330	213–218 (—) sh; 198 (—)	— 259	— 264	— 173	— 185	
6	$2.97 \times 10^{-2} f$	190 ^g	6320 ^g	212–218 (—) sh; 199.5 (—)	— 260	— 270	— 208 ^h	— 220 ^h	
	$4.39 \times 10^{-2} f$	^e	^e	^e	— 220	— 271	^e	^e	
	$5.95 \times 10^{-2} f$	195	7330	218.5 (—); 207.5 (c-o); 202.5 (+)	— 149	— 262	— 208 ⁱ	— 220 ⁱ	

^a The concentrations given for the solutions of the trifluoroacetic salts are based on the weight of the Boc-protected compound used for their preparation.

^b Abbreviations used: c-o crossover point; sh, shoulder.

^c Largest uncertainty in the reported values: $\pm 5\%$.

^d Between 2.5×10^{-2} g/100 ml and 20×10^{-2} g/100 ml.

^e Not determined.

^f Unless otherwise indicated. At 25°C.

^g Concentration at 25°C, 3.08×10^{-2} g/100 ml.

^h Concentration at 25°C, 3.12×10^{-2} g/100 ml.

ⁱ Concentration at 25°C, 6.43×10^{-2} g/100 ml.

near 200 nm is characteristic of the CD spectrum of randomly coiled polypeptide chains. The CD spectrum of the dipeptide was rather different, but here the end-groups may play a predominant role.

The residue molar rotation of the hexapeptide in TFE solution at 25°C was found to be concentration-dependent, becoming less negative as the concentration increased (Table 1). The CD and the UV absorption spectrum of this oligomer in TFE at 25°C were also found to be dependent on concentration. At a concentration of 0.030 g/100 ml the CD curve (*a*, Fig. 1) resembled that of the pentapeptide; when run at a concentration of 0.059 g/100 ml the CD spectrum (*b*, Fig. 1) had instead different features with a negative extremum at 218.5 nm, a crossover point at 207.5 nm, and a positive extremum at 202.5 nm. Correspondingly, when the concentration was changed from 0.030 g/100 ml to 0.059 g/100 ml, the maximum in the UV absorption spectrum shifted from 190 nm—the position observed also for the pentapeptide—to 195 nm, and the residue molar absorptivity at the maximum wavelength rose from 6320 to 7330 (Table 1).

The CD and UV data obtained at the highest concentration are highly suggestive of a β -structure, and this structure, in consideration of the observed concentration-dependence, should be of the intermolecular type. It seems therefore that, whereas at sufficiently low concentrations the hexapeptide, like the lower oligomers, is present in TFE solution in an unordered conformation, in relatively concentrated solutions it exists in form of β -structured aggregates. It is relevant to mention that an indication of a β -structure was found for the hexapeptide also in the solid state. In fact, the amide I and II bands in the IR spectrum of the hexapeptide (KBr pellets) were at the position—approximately 1630 cm^{-1} and 1530 cm^{-1} respectively—expected for this structure. An

additional small band was present at 1688 cm^{-1} suggesting this structure being antiparallel.

By raising the temperature of TFE solutions of concentration higher than 0.030 g/100 ml, the residue molar rotation of the hexapeptide was found to become gradually more negative, reaching at 45 to 55°C the value observed for solutions of lower concentration, and for the tetra- and pentapeptide (Table 1). The most likely explanation of this behaviour is that the increase of temperature causes the dissociation of the aggregates and that the dissociated hexapeptide molecules assume an unordered conformation. It is worth noting that by cooling the solutions from 55°C to 25°C the optical activity did not change noticeably, only slow variations being observed by long standing at room temperature⁶.

Conclusions

This investigation has shown that Boc-Ile₆-OMe behaves in TFE solution differently from the Boc-protected oligopeptides with five or less L-isoleucine residues. In fact, the results obtained indicate that whereas the latter are present in TFE solution, in the investigated range of concentrations and temperatures, in an unordered conformation, the Boc-protected hexapeptide can exist in the same solvent, at sufficiently high concentrations, in an associated β -structured form. It seems quite likely that a β -structure would be assumed also by longer L-isoleucine chains if they could be dissolved in a suitable non random coil enforcing solvent. However, the possibility of other ordered conformations should not be ruled out. In order to investigate further

⁶ Investigations are in progress to clarify the reasons of this behaviour.

the conformation in solution of oligomers of L-isoleucine, we are at the present trying to render these compounds more soluble in both polar and nonpolar solvents by attaching to them, on both ends, suitable hydrophylic and respectively hydrophobic blocks. An analogous approach has been advantageously used by SCHERAGA and coworkers^{7,8,9} for their investigations on nonpolar polyamino acids in water.

We thank Professor P. PINO for his suggestions and his helpful criticism.

This study has been supported in part by a research grant from the "Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung".

URS WIDMER and GIAN PAOLO LORENZI

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Switzerland)

⁷ R. T. ING WALL, H. A. SCHERAGA, N. LOTAN, A. BERGER and E. KATCHALSKI, *Biopolymers* 6 (1968) 331.

⁸ R. F. EPAND and H. A. SCHERAGA, *Biopolymers* 6 (1968) 1551.

⁹ S. E. OSTROY, N. LOTAN, R. T. ING WALL and H. A. SCHERAGA, *Biopolymers* 9 (1970) 749.

Hofmann-1,6-Eliminierung in der 2,5-Lutidinreihe*

Summary

The Hofmann-1,6-elimination reaction of 5-methyl-picolinyl(2)-trimethylammonium hydroxide led to unexpected products. By the low-temperature decomposition 2-methyl-5-hydroxymethyl-pyridine and as main product di-(2-methyl-5-picolinyl)-ether are formed. Two of the four possible isomers of the cyclic dimer are separated by gas chromatography. In the NMR spectra of [2.2](2,5)pyridinophanes pseudo-geminal downfield shifts are observed.

Das erstmals im Jahre 1949 von BROWN und FARTHING¹ durch Pyrolyse von *p*-Xylol erhaltene Paracyclophan kann heute² bequem über eine 1,6-Eliminierung aus *p*-Methylbenzyl-trimethylammonium-hydroxid dargestellt werden. Hauptprodukt der Pyrolyse und Eliminierungsreaktion sind aber lineare Polymere des *p*-Xylylens, welche in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind.

COULSON *et al.*³ und PULLMANN *et al.*⁴ haben für das bei diesen Reaktionen als Zwischenprodukt auftretende *p*-Xylylen die Energie, Bindungsordnungen und freie Valenz im Chinodimethan- und Diradikalzustand nach der MO- und VB-Methode berechnet. Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß der Anteil an Diradikalstruktur verschwindend klein sein muß, die Endkohlenstoffatome aber eine außerordentlich große freie Valenz (also eine hohe Reaktivität) besitzen sollten. Die theoretischen Voraussagen haben sich später, nach der gelungenen Isolierung des Pseudodiradikals in Lösung⁵, vollauf bestätigt.

Von großem Interesse wäre die Kenntnis der Eigenschaften der Aza-isologe des *p*-Xylylens. Nachfolgend soll über vorläufige Ergebnisse unserer Untersuchung des reaktiven Verhaltens von 2,5-Di-methylen-2,5-dihydro-pyridin berichtet werden.

Die Pyrolyse von 2,5-Lutidin bei etwa 800°C wurde schon vor rund zwanzig Jahren beschrieben und diskutiert^{5,6}. Eine genauere Untersuchung der Reaktionsprodukte blieb aber aus. Aus den Arbeiten von SZWARC kann immerhin geschlossen werden, daß sich aus dem bei der Hochtemperaturpyrolyse entstehenden, reaktiven Monomeren als Hauptprodukt «niedermolekulare Polymere» in Form eines harzigen Öles bilden^{5,6a}. In einem Patent der Firma *Du Pont*⁷ wird die Hofmann-1,6-Eliminierung in der 2,5-Lutidinreihe erwähnt. Aber auch diese Arbeit enthält nur den Hinweis, daß bei der Reaktion «Poly-2,5-methylen-pyridin als weißer Körper» entsteht.

Formelschema 1 zeigt unseren Syntheseweg zu dem Ammoniumhydroxid VI, mit welchem wir die Eliminierungsreaktionen durchführten. Die Strukturen der Verbindungen I bis V sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten sichergestellt. Bei der Eliminierungsreaktion, welche vorerst nach der Methode von WINBERG *et al.*^{2,8} durchgeführt wurde, entsteht ein Rohprodukt, welches zu etwa 95% in der Toluolphase gelöst ist. Toluolunlösliche, hochmolekulare Verbindungen bilden sich nur in sehr geringer Menge. Das Eliminierungsprodukt VII scheint sich also wesentlich anders zu verhalten als das bekannte *p*-Xylylen. Im Gaschromatograph, welcher mit einem Massenspektrometer gekoppelt war, gelingt eine recht gute Auftrennung des toluollöslichen Anteils in die Einzelkomponenten. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bildet sich bei der Eliminierungsreaktion als Hauptprodukt eine Verbindung der Masse 228, für welche die Struktur des β -Äthers XI abgeleitet werden konnte. Die in sehr kleiner Menge entstehende Verbindung der Masse 123 erwies sich als 2-Methyl-5-hydroxymethyl-pyridin (IX).

Das primär entstehende, sehr reaktive Eliminierungsprodukt scheint also mit Nukleophilen sehr leicht am

* Azaanaloga der Paracyclophane, 1. Mitteilung. Eingegangen am 15. Juni 1971.

¹ C. J. BROWN und A. C. FARTHING, *Nature* 164 (1949) 915.

² *Org. Synth.* 42 (1962) 83.

³ C. A. COULSON, D. P. CRAIG, ALLAN MACCOLL und M. D. A. PULLMANN, *Disc. Faraday Soc.* 2 (1947) 36.

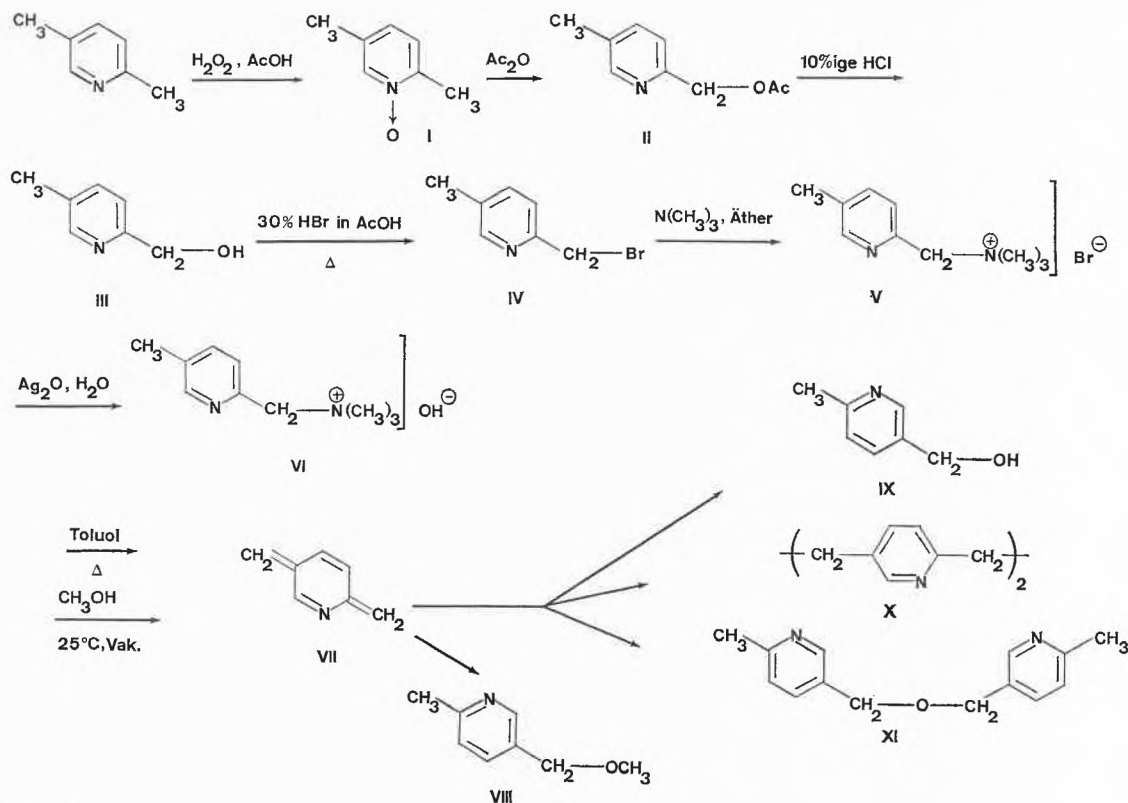
⁴ PULLMANN, BERTHIER und PULLMANN, *Bull. Soc. Chim. France* 15 (1948) 450.

⁵ M. SZWARC, *J. Polymer Sci.* 6 (1951) 319; L. A. ERREDE und B. F. LANDRUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4952.

⁶ a) M. SZWARC, US.P. 2 692 243 (1954), b) Petrocarbon Ltd. (London), E.P. 740 886 (1955), Du Pont, US.P. 2 756 239 (1956).

⁷ E.P. 807 196 (publ. 7.1.1959).

⁸ H. E. WINBERG, F. S. FAWCETT, W. E. MOCHEL und C. W. THEOBALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428.



Formelschema 1

Tabelle 1. Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Kolonne: 2 m / \varnothing 0,2 cm, 3% Carbowax 20 M auf Gas-Chrom. Q 80 / 100

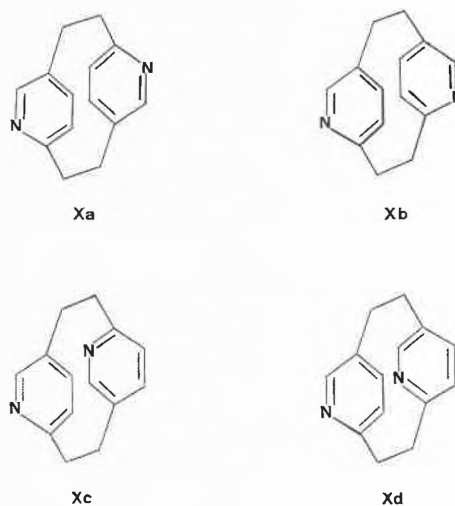
Masse (m/e)	123	210	210	210	210	228
Struktur	IX	Zyklische Dimere (X)			XI	
Flächen-%	T 2,9	1,0	1,5	1,0	Spur	92,6
	B 1,7	0,9	2,1	0,7	Spur	93,4
	Na -	9,0	8,0	5,2	2,7	67,0

Eliminierung in Toluol (T), Benzol (B) und NaOH-50% (Na)

5-ständigen C-Atom zu reagieren. Eine analoge Reaktion konnten wir auch bei der Umsetzung des Bromids V mit Silberoxid in Methanol und Einengen der filtrierten Lösung im Hochvakuum bei 25° beobachten. Hier wurde mit recht guter Ausbeute (60% analysenreine Verbindung) 2-Methyl-5-methoxymethyl-pyridin (VIII) aus der Kühlfalle isoliert. Dieses Verhalten des Zwischenproduktes spricht eher für das Vorliegen einer dipolaren Struktur VIIb als für eine Diradikal- oder Chinodimethanstruktur (VIIa bzw. VII).



Aus Tabelle 1 geht auch hervor, daß sich die vier theoretisch möglichen isomeren, zyklischen Dimere X (Masse 210) tatsächlich bilden*. Bei diesen [2.2] (2,5) Pyridino-



phanen muß es sich um die Verbindungen X_a , X_b , X_c und X_d handeln.

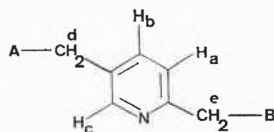
Es ist uns vorläufig gelungen, zwei der Isomere durch präparative Gaschromatographie in nahezu reiner Form abzutrennen. [2.2] (2,5) Pyridinophane sind leicht sublimierbare, farblose, kristalline Verbindungen, welche erst oberhalb 200° schmelzen.

Die Strukturzuordnung der Reaktionsprodukte stützt sich auf Elementaranalysen, UV-, IR-, Massen- und NMR-Spektren, wobei vor allem aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spek-

* Anmerkung bei der Korrektur: Die Eliminierungsreaktion mit dem isomeren Hydroxid (Ammoniumgruppe am 5-ständigen C-Atom) liefert über 50% zyklische Dimere (X)!

tren wichtige Informationen erhalten wurden. Alle untersuchten 2,5-Lutidine ergeben im aromatischen Bereich ein gut aufgelöstes ABC-Spektrum mit den er-

Tabelle 2. Chemische Verschiebung der Protonen in der 2,5-Lutidinreihe. Spektren aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard (100 MHz, δ in ppm)



A	B	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	J _{ab}	J _{bc} (Hz)
H	H	7,00	7,35	8,30	2,26	2,48	8,0	2,0
H	OH	7,20	7,49	8,33	2,31	4,72	8,0	2,0
H	OCOCH ₃ ^f	7,38	7,67	8,55	2,38	5,30	8,0	2,0
H	OCH ₃ ^f	7,42	7,63	8,53	2,37	4,64	8,0	2,0
OH	H	7,14	7,62	8,40	4,67	2,53	8,0	2,0
OCOCH ₃ ^g	H	7,19	7,63	8,53	5,41	2,58	8,0	2,0
OCH ₃	H	7,27	7,73	8,57	4,52	2,59	8,0	2,1
OCH ₂ PyCH ₃	H	7,14	7,58	8,45	4,53	2,55	8,0	2,1
X _a (?)		6,57	7,13	7,67	3,20 ⁱ		7,8	2,0
Diff. δ Lut. ^h		-0,43	-0,22	-0,63				
X _b (?)		6,76	6,92	7,63	3,33 ^k	3,1 ^l	7,8	2,0
Diff. δ Lut. ^h		-0,24	-0,43	-0,67				

^f Dargestellt durch Umsetzung von IV mit NaOCH_3 in CH_3OH (Sdp. 9: 80–80,5°, Pikrat: Smp. 102–104°).

^g Dargestellt durch Umsetzung von XI mit $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{COOH}$ und Einwirkung von AgOCOCH_3 auf das entstandene Brommethyl-derivat.

^h Abweichung vom Wert der chemischen Verschiebung des entsprechenden Protons im unsubstituierten 2,5-Lutidin.

ⁱ Schwerpunkt des Multipletts.

^k Singulett.

^l Schwerpunkt zweier Multiplette.

warteten Kopplungskonstanten. In Tabelle 2 sind die Werte für die Reaktionsprodukte und einige Modellverbindungen aufgeführt. Die beiden zyklischen Dimere zeigen im aromatischen Bereich eine merkliche diamagnetische Verschiebung der Absorptionen, ein Phänomen, welches bekanntlich auch beim Übergang von offenkettigen *p*-Xylole zu [2.2]Paracyclophan beobachtet wird. Diese verstärkte Abschirmung wirkt sich nun aber auf die drei aromatischen Protonen H_a, H_b und H_c sehr unterschiedlich aus. Sie ist (vgl. Tabelle 2) beim ersten Ringsystem für das H_b-Proton, beim zweiten Ringsystem für das H_a-Proton am kleinsten. Wir glauben, daß diese starke Verminderung der Abschirmung mit der pseudo-geminalen⁹ Stellung dieser Protonen zu dem N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinringes zusammenhängt. Wenn diese Zuordnung richtig ist, müßte das erste Isomere die Struktur X_a und das zweite Isomere die Struktur X_b besitzen. Ein weiterer Hinweis auf die Struktur X_b ergibt sich aus der Tatsache, daß das NMR-Spektrum dieser Verbindung im aliphatischen Bereich ein 4-Protonen-Singulett aufweist.

Wir sind den Herren Dr. H. ABEGG und F. RASCHDORF (CIBA-GEIGY AG, Werk Klybeck) und K. FRIEDRICH (CIBA-GEIGY AG, Werk Rosental) für analytische und präparative gaschromatographische Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

J. BRUHIN und W. JENNY*

Institut für organische Chemie der Universität Bern und
CIBA-GEIGY AG Basel,
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe

* Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel.
⁹ Vgl. «Pseudo-gem Shifts», in *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3538 von H. J. REICH und D. J. CRAM.