

## Kurze Mitteilungen

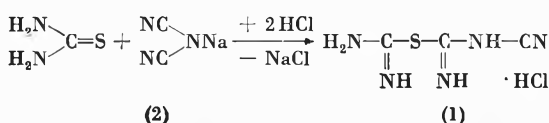
Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen, Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

### Über Reaktionen von Dicyanimid (DCI) mit N,N'-disubstituierten Thioharnstoffen\*<sup>1</sup>

#### Summary

The reaction of dicyanamide with symmetrical disubstituted thioureas in absolute alcohol in presence of hydrogen chloride gives in good yields derivatives of the 1,3,5-thiadiazine.

In absolutem, HCl-haltigem Alkohol setzt sich Cyanamid mit unsubstituiertem Thioharnstoff in guten Ausbeuten zum Thio-bis-formamidindihydrochlorid um<sup>2,3</sup>. Eine direkte Übertragung der Reaktionsverhältnisse auf das System Thioharnstoff/Dicyanimid führt nicht zum N-Cyan-thio-bis-formamidin-hydrochlorid (1).



Es läßt sich lediglich ein amorphes, hellgelbes Produkt isolieren, das in der quantitativen Zusammensetzung beträchtliche Schwankungen zeigt. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 300°C. In herkömmlichen organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Es handelt sich um eine polymere Verbindung, deren Struktur noch nicht gesichert werden konnte. Das IR-Spektrum enthält keinen Hinweis auf eine Nitrilgruppe.

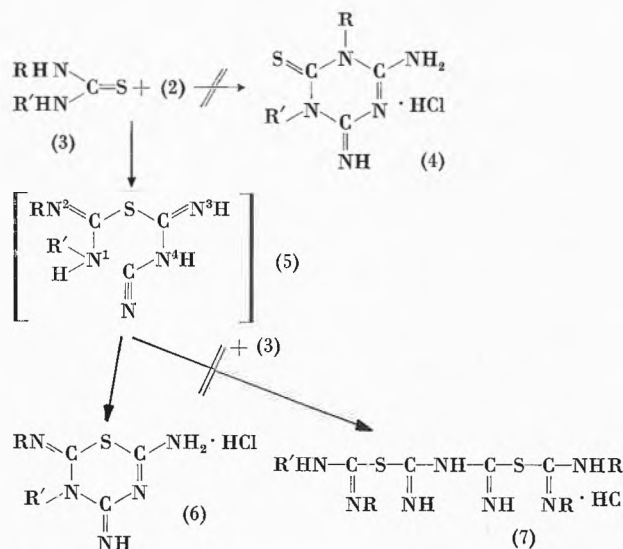
Die Tendenz zur Polymerisation läßt sich durch teilweise Substitution am Stickstoff des Thioharnstoffs verhindern. Während monosubstituierte Thioharnstoffe noch ein ähnliches Reaktionsverhalten wie der unsubstituierte Thioharnstoff zeigen, liefern gewisse N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe in einer glatten Reaktion definierte, gut kristallisierende Endprodukte, die als Hydrochloride isoliert wurden. Aus den in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von Thioharnstoffen mit Carbonylverbindungen geht hervor, daß in saurem Milieu der Angriff des positivierten Kohlenstoffs der Carbonylgruppe am nukleophilen Schwefel erfolgt.

In Gegenwart von basischen Katalysatoren ist dagegen die Knüpfung von C-N-Bindungen möglich.

Im vorliegenden Fall scheint in Gegenwart von HCl die Bildung von Triazinderivaten (4) wenig wahrscheinlich, wohl aber die der Verbindungen (5) bis (7), in denen die Substituenten R und R' vertauscht sein können.

Da Nitrilbanden in den Endprodukten fehlen, ist das N-Cyan-thio-bis-formamidinderivat (5) als Zwischenstufe anzusehen, die durch eine intramolekulare Zyklisierung zu den 1,3,5-Thiadiazinderivaten (6) umgewandelt wird, wobei R und R' auch vertauscht sein können.

\* Eingegangen am 9. November 1973.



Die Bildung von (7) durch Reaktion von (5) mit einem weiteren Mol des Thioharnstoffs (3) kann auf Grund der Elementaranalyse eindeutig ausgeschlossen werden. Die synthetisierten Verbindungen (6) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Reaktion von N,N'-Dimethylthioharnstoff mit (2) führte zu einem nicht identifizierbaren Gemisch mit offensichtlichen Beimengungen einer polymeren Verbindung.

Die Umsetzungen mit N,N'-Dicyclohexyl-, N,N'-Diisopropyl- und N,N'-Di-tert.-butyl-thioharnstoff geben ebenfalls keine definierten Reaktionsprodukte. Es kommt lediglich zur Bildung öligler bzw. hochschmelzender Produkte. Eine Reaktion zu (5) mit nachfolgendem Ringschluß zu (6) scheint in diesen Fällen nicht möglich, so daß weitere Kondensationen eintreten. Wird einer der eben erwähnten N-Substituenten von (3) durch eine n-Alkylgruppe ersetzt, verläuft die Reaktion wieder normal. Ferner reagiert (2) nicht mit N-Phenyl-N'-isopropyl- oder N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff, wohl aber führt die Reaktion von N-Aryl-N'-methylthioharnstoffen wiederum zu (6).

Aus dem Reaktionsverlauf ist zu schließen, daß eine Zyklisierung von (5) zum Thiadiazin (6) nur dann möglich ist, wenn R' am N<sup>1</sup>-Atom von (5) kein sperriger Rest ist. Nach dem Gesagten ist die Bildung des Triazins (4) unwahrscheinlich und wird zusätzlich durch das Fehlen einer Thioamid-Bande im IR ausgeschlossen, die im Bereich von 1100 bis 1300 cm<sup>-1</sup> zu erwarten gewesen wäre<sup>4</sup>. Durch die deutliche Verschiebung der Protonen-

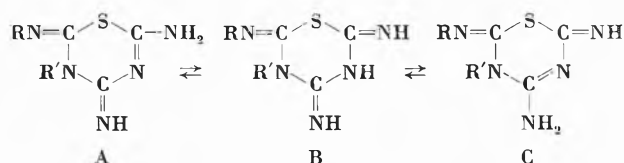
Tabelle 1. Übersicht über die synthetisierten 2-Amino-4-imino-5-alkyl (bzw. -aryl)-6-alkylimino (bzw. -arylimino)-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (6) A, B, C\*

| Nr. | Bruttoformel                                                                    | R                                                      | R'                            | Ausbeute (%) | Fp. (°C) | Methode |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|----------|---------|
| 6a  | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S                               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                          |                               | 33,5         | 251      | A       |
| 6b  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> S                               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                        |                               | 41,7         | 263–266  | A       |
| 6c  | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                        |                               | 38,0         | 254–258  | A       |
| 6d  | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> S                               | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 30,3         | 209      | A       |
| 6e  | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                       |                               | 33,9         | 205–208  | A       |
| 6f  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                         | CH <sub>3</sub>               | 42,3         | 233–236  | A       |
| 6g  | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         |                               | 34,1         | 256–258  | A       |
| 6h  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                          | CH <sub>3</sub>               | 26,2         | 282–284  | A       |
| 6i  | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>        | CH <sub>3</sub>               | 19,1         | 252–255  | A       |
| 6k  | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                          |                               | 51,0         | 213–214  | B       |
| 6l  | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | m-CH <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>       |                               | 58,4         | 206–208  | B       |
| 6m  | C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> S                              | α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>                       |                               | 37,3         | 214–215  | B       |
| 6n  | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S               | p-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>      |                               | 79,5         | 177–179  | B       |
| 6o  | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> S                | p-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                     |                               | 57,6         | 192–193  | B       |
| 6p  | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> S                | m-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                     |                               | 36,5         | 216–219  | B       |
| 6q  | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> ClN <sub>5</sub> S              | p-Br–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                     |                               | 57,7         | 200–203  | B       |
| 6r  | C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>5</sub> S               | m-CF <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>       |                               | 66,9         | 218–223  | B       |
| 6s  | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>5</sub> S               | p-F–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                      |                               | 83,6         | 199–207  | B       |
| 6t  | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> S                | 3-Cl–4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>   |                               | 78,0         | 202–204  | B       |
| 6u  | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S | 3-Cl–4-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> |                               | 58,4         | 213–204  | B       |

\* Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten der Verbindungen (6) in befriedigender Weise überein. Die Reste R und R' der Formel (6) können vertauscht sein.

resonanzen von 0,8 ppm der Reste R und R' z.B. in (6b) und (6c) wird die Struktur eines Thiadiazins gestützt. Die Verbindungen (6h) und (6i) geben für die exozyklische CH<sub>3</sub>–N=–Gruppe NMR-Signale bei 3,53 bzw. 3,83 ppm im Erwartungsbereich.

Die Thiadiazinderivate (6) (siehe Tabelle 1) können in drei tautomeren Formen vorliegen, bei denen A und C nicht zu unterscheiden sind und B nicht völlig auszuschließen ist. Die IR-Spektren weisen Banden bei 1480, 1550 und 2900 cm<sup>-1</sup> auf.



Aus den Untersuchungen geht hervor (siehe Tabelle 1), daß die beschriebene Reaktion mit einer Reihe von N,N'-disubstituierten Thioharnstoffen möglich ist. Keinen Ringschluß zum Thiadiazin haben die Thioharnstoffe ergeben, die am N- und N'-Atom verzweigte Substituenten wie Isopropyl-, Cyclohexyl- bzw. tert.-Butylgruppen bzw. einen dieser Substituenten und eine Phenylgruppe tragen. Aus der Reaktion mit N,N'-Dimethylthioharnstoff konnte gleichfalls kein Thiadiazin isoliert werden.

#### Arbeitsvorschriften

**Methode A:** Eine gut gerührte Lösung von 0,05 Mol des N,N'-disubstituierten Thioharnstoffs (3) in 150 ml absolutem Alkohol, der 0,1 Mol HCl enthält, wird portionsweise mit 0,05 Mol Natrium-

dicyanimid versetzt. Man rührt ungeachtet des ausgefallenen Natriumchlorids drei Stunden bei Raumtemperatur und filtriert danach vom Niederschlag ab. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur öligen Konsistenz eingedunstet und bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach mehreren Stunden beginnt die Kristallisation. Man fügt erneut Äther hinzu. Nach vollständiger Kristallisation saugt man ab und kristallisiert zur weiteren Reinigung mehrere Male aus Alkohol/Äther um. Es werden die Verbindungen 6a bis 6i erhalten.

**Methode B:** 0,05 Mol des N,N'-disubstituierten Thioharnstoffs (3) werden in 180 ml absolutem Alkohol, der 0,1 Mol HCl enthält, gelöst bzw. suspendiert. Man erwärmt die Mischung auf 60°C und versetzt sie unter Rühren innerhalb einer Stunde mit 0,05 Mol Natriumdicyanimid. Anschließend wird zur Vervollständigung der Reaktion zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Man filtriert vom Niederschlag ab und engt die schwach gelbe Lösung auf etwa die Hälfte des Volumens ein. Auf Zusatz von Äther kristallisiert ein farbloses Reaktionsprodukt aus, das durch Umkristallisation aus Alkohol/Äther gereinigt wird. Es werden die Verbindungen 6k bis 6u erhalten.

#### Literatur

- 1 E. Fischer, G. Rembarz und R. Evers, DDR-Patent 91 664 vom 5. April 1971.
- 2 P. Chabrier, S. H. Renard und E. Renier, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 235 (1952) 64.
- 3 B. H. Chase und J. Walker, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 4443.
- 4 K. A. Jensen und P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 597.

Eberhard Fischer\*, Rainer Evers  
und Gerhard Rembarz

Sektion Chemie der Universität Rostock  
Buchbinderstraße 9, DDR-25 Rostock

\* Korrespondenz an den erstgenannten Autor (E. F.).

# Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von N,N-disubstituierten Thioharnstoffen gegenüber Dicyanimid (DCI) \* 1

## Summary

N,N-disubstituted thioureas react with dicyanimide in a simple reaction to form derivatives of the 4H-1,3,5-thiadiazine. The N,N-dimethyl-, N,N-diethyl- and N,N-di-n-propyl-thiourea react under formation of derivatives of S,S'-bis-guanyl-diisodithiobiuret.

N,N'-Disubstituierte Thioharnstoffe reagieren mit Natriumdicyanimid in HCl-haltigem, absolutem Alkohol zu 2-Amino-4-imino-5-alkyl (bzw. -aryl)-6-alkylimino- (bzw. -arylimino)-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloriden bzw. den tautomeren 2-Imino-4-amino-derivaten<sup>2</sup>.

Werden in dieser Reaktion die N,N'-disubstituierten Thioharnstoffe durch N,N-disubstituierte Thioharnstoffe ersetzt, so werden 2-Amino-6-diarylamino (bzw.

entsteht z.B. aus N,N-Dimethylthioharnstoff das S,S'-Bis-(N,N-dimethyl-guanyl) diisodithiobiuret-hydrochlorid (5a). Die freien Basen von (5) sind nicht stabil. Unter den Zerfallskomponenten findet sich Thioharnstoff.

N,N-Dialkylthioharnstoffe, die Alkylreste mit mehr als 3 C-Atomen in der Kette tragen, liefern wieder 1:1-Addukte, jedoch in niedrigeren Ausbeuten als die N,N-Diarylthioharnstoffe.

Die IR-Spektren der 1:1-Addukte weisen im Bereich der CN-Schwingung kein Signal auf. Damit können N-Cyan-thio-bis-formamidinderivate (3) als Endprodukte ausgeschlossen werden. Sie dürften als Zwischen-

Tabelle 1. Übersicht über die synthetisierten 2-Amino-6-diarylamino (bzw. -arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (4) A bzw. B \*

| Nr. | Bruttoformel                                       | R                             | R'                                             | Ausbeute (%) | Fp. (°C) |
|-----|----------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|--------------|----------|
| 4a  | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> S |                               | CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 68,5         | 223-225  |
| 4b  | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 80,8         | 219-223  |
| 4c  | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 73,9         | 237-240  |
| 4d  | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                                                | 68,3         | 263-265  |
| 4e  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> S | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | 52,0         | 223      |
| 4f  | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | 45,0         | 245-246  |
| 4g  | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> S |                               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                | 36,7         | 179-182  |

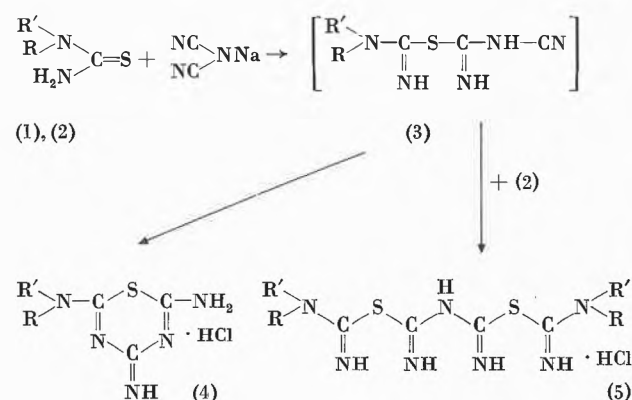
-arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride der Formel (4), im folgenden als 1:1-Addukte bezeichnet, oder S,S'-Bis-(N,N-dialkylguanyl)-diisodithiobiuret-hydrochloride der Formel (5), im folgenden als 2:1-Addukte bezeichnet, erhalten.

Die Bildung von s-Triazinen ist bei N,N-disubstituierten Thioharnstoffen ausgeschlossen.

Die Umsetzungen von N,N-Diaryl- und N-Aryl-N-alkylthioharnstoffen (1) mit DCI liefern in langsamer Reaktion mit guten Ausbeuten definierte 1:1-Addukte. So entsteht z.B. aus N,N-Diphenylthioharnstoff das 2-Amino-6-diphenylamino-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin (4d). Auf Zusatz von Äther fallen die Verbindungen (4) aus der Reaktionslösung als farblose Öle an und kristallisieren oft erst nach Stunden.

N,N-Dimethyl-, N,N-Diäthyl- und N,N-Di-n-propylthioharnstoff reagieren mit DCI zu 2:1-Addukten. So

produkte unter Zyklisierung die 2-Amino-6-diaryl-amino (bzw. -arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (4) bzw. deren Tautomere bilden oder sich mit einem weiteren Mol Thioharnstoff (2) zum S,S'-Bis-(N,N-dialkyl-guanyl)-diisodithiobiuret-hydrochlorid (5) stabilisieren.



\* Eingegangen am 9. November 1973.

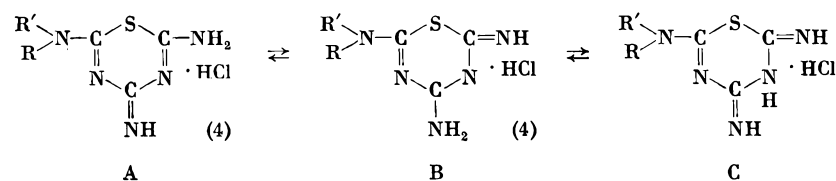
Tabelle 2. Übersicht über die synthetisierten S,S'-Bis-(N,N-dialkyl-guanyl)-diisodithiobiuret-hydrochloride (5)\*

| Nr. | Bruttoformel                                                    | R                               | R' | Ausbeute (%) | Fp. (°C) |
|-----|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|----|--------------|----------|
| 5 a | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>7</sub> S <sub>2</sub>  | CH <sub>3</sub>                 |    | 43,2         | 234      |
| 5 b | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>7</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |    | 35,3         | 182–183  |
| 5 c | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ClN <sub>7</sub> S <sub>2</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |    | 50,5         | 172–174  |

\* Die Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten für die Verbindungen (4) und (5) in befriedigender Weise überein.

Die Thiadiazine (4) können in drei tautomeren Formen vorliegen, von denen A und B IR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden sind. C kann durch H/D-Austausch ausgeschlossen werden. Die IR-Spektren weisen Signale bei 1480 bis 1550 und 1600 cm<sup>-1</sup> auf.

Die synthetisierten Verbindungen (4) und (5) sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.



### Arbeitsvorschriften

#### 1. 2-Amino-6-diarylamino(bzw. -aryalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (4)

In 150 ml absolutem Alkohol werden 0,05 Mol des jeweiligen Thioharnstoffs und 0,05 Mol Natriumdicyanimid in Gegenwart von 0,1 Mol HCl-Gas 6 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abgetrennt und das Filtrat auf ein geringes Volumen eingengt. Auf Zusatz von Äther scheidet sich ein hellgelbes bis farbloses Öl ab, das nach einigen Stunden in farblosen Nadeln kristallisiert. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und durch Umfällen aus Alkohol/Äther gereinigt. Es wurden die Verbindungen 4a bis 4g erhalten.

#### 2. S,S'-Bis-(N,N-dialkylguanyl)-diisodithiobiuret-hydrochloride (5)

In eine Lösung von 0,05 Mol N,N-Dialkylthioharnstoff und 0,05 Mol HCl-Gas in 120 ml absolutem Alkohol werden unter ständigem Rühren 0,025 Mol Natriumdicyanimid in kleinen Portionen eingetragen. Danach wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und engt die Reaktionslösung auf etwa 60 ml ein. Nach kurzer Zeit setzt spontane Kristallisation ein. Man fügt noch 50 ml Äther hinzu und filtriert das kristalline Reak-

tionsprodukt ab. Zur Reinigung wird mehrere Male aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Es wurden die Verbindungen 5a bis 5c erhalten.

Eberhard Fischer\*, Rainer Evers  
und Gerhard Rembarz

Sektion Chemie der Universität Rostock  
DDR-25 Rostock, Buchbinderstraße 9

\* Korrespondenz an den erstgenannten Autor (E.F.).

### Literatur

- 1 DDR-Patentanmeldung WP CO 7 d/154 230.
- 2 Vorstehender Artikel, *Chimia* 28 (1974) 388.

## Etude de la ségrégation dans des alliages dentaires à base d'or, par analyse à la microsonde électronique\*

### Summary

The electron microprobe analysis has allowed to detect in goldcopper dental alloys inhomogeneities not visible with an optical microscope. The segregation coefficients are given for thermal treatment at 700 and 850°C. The correlation coefficients have been calculated and a sign inversion was observed in some cases between samples treated at 700 and 850°C. The influence of air on homogeneity was also studied.

\* Reçu le 28 juin 1974.

1. Introduction. L'inhomogénéité d'un alliage est un facteur essentiel quant à sa non résistance à la corrosion. La ségrégation des éléments constituant l'alliage, donne naissance à des inclusions, en général visibles en micrographie. Par contre, le manque d'homogénéité au sein d'un même grain ne peut parfois pas être décelée par cette méthode, mais l'étude par la microsonde

électronique permet d'observer des variations de concentration à l'intérieur de chaque grain.

2. Partie expérimentale. 2.1 – Choix des alliages et préparation des échantillons. Nous avons étudié deux alliages dentaires commerciaux du type IV extra-dur selon la classification adoptée en 1967 par la Fédération Dentaire Internationale. Nous avons analysé ces alliages par microsonde et nous en donnons les caractéristiques dans le tableau I.

Tableau I. Caractéristiques des alliages étudiés

|           | % poids |      |    |     |     |    |     | Duretés HV |        |
|-----------|---------|------|----|-----|-----|----|-----|------------|--------|
|           | Au      | Cu   | Ag | Pt  | Zn  | Pd | In  | recuits    | durcis |
| Alliage A | 72      | 10,1 | 14 | 3   | 0,9 | –  | –   | 145        | 226    |
| Alliage B | 72      | 15   | 8  | 0,4 | 0,4 | 4  | 0,4 | 193        | 273    |

Notre choix a été guidé essentiellement par le fait que ces deux alliages présentent une teneur à peu près identique pour l'or, mais assez différente pour le cuivre ce qui nous permet de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec des alliages binaires or-cuivre.

Les plaquettes laminées fournies par les fabricants sont fondues selon un procédé précédemment décrit (1) et les barreaux obtenus subissent les traitements thermiques suivants: recuit à 700°C ou 850°C pendant 10 min, trempe à l'eau, durcissement à 300°C pendant 15 min. Ces traitements thermiques très courts sont approximativement ceux qui sont effectués par le praticien en art dentaire. Nous avons déterminé, par des mesures de microdureté, que de tels traitements permettaient d'obtenir environ 80% de la dureté correspondant à des alliages parfaitement ordonnés. Ces divers traitements thermiques sont effectués dans un tube de quartz scellé sous un vide de  $10^{-3}$  mm Hg. Les échantillons sont ensuite polis et attaqués à l'eau régale.

2.2 Examen à la microsonde: Nous avons utilisé une microsonde de type ARL à angle d'émergence de 52,5° dans les conditions suivantes: tension d'accélération: 20 kV; courant d'échantillon: 425 nA; diamètre du faisceau: 6  $\mu$ ; vitesse de balayage: 50  $\mu$ /min. L'échantillon est déplacé linéairement sur une distance de 500  $\mu$ . Tout au long de ce parcours, nous avons enregistré la valeur moyenne intégrée pour 17  $\mu$  de l'intensité des rayons X émis par chaque élément, soit 30 mesures. L'appareil utilisé ne permettant que l'analyse simultanée de deux éléments, nous avons réalisé plusieurs passages successifs rigoureusement au même endroit, afin d'obtenir le spectre de tous les métaux présents.

Du fait de la carbonisation des vapeurs d'huile présents dans l'enceinte de la microsonde, le faisceau d'électrons laisse une trace visible sur l'échantillon, trace dont nous avons repéré les deux extrémités avant de mettre en évidence la structure métallographique de l'alliage. Cette méthode, décrite par Eick et coll. (2) permet de comparer les profils de concentration des éléments avec une microphotographie de la région analysée.

3. Résultats et conclusions. 3.1 – Après traitement thermique sous vide. Les microphotographies des deux alliages montrent clairement que l'on a affaire à des solutions solides. Cependant, dans le cas du recuit à 700°C, il subsiste à l'intérieur des grains des traces de

microségrégation sous la forme de légères variations de teinte, qui disparaissent totalement après le recuit à 850°C.

La microsonde fait apparaître par contre que les deux alliages ne sont pas homogènes au sein des grains, même après un recuit à 850°C, la durée du traitement étant trop courte.

Dans le tableau II, nous donnons les coefficients de ségrégation en % calculés selon la formule:

$$c.s. = \frac{S}{\bar{x}} 100,$$

où c.s. = coefficient de ségrégation

$S$  = écart-type

$\bar{x}$  = concentration moyenne de chaque élément

$$S = \left( \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n} \right)^{1/2}$$

où  $x_i$  = concentration de l'élément  $i$  en chaque point

$\bar{x}_i$  = concentration moyenne de l'élément  $i$

$n$  = nombre de mesures

Tableau II. Coefficients de ségrégation (%)

|           | T recuit (°C) | Au   | Ag   | Cu   | Pd    | Pt    | Zn    | In    |
|-----------|---------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Alliage A | 700           | 0,96 | 2,26 | 4,89 |       | 53,15 | 10,22 |       |
|           | 850           | 0,63 | 1,82 | 1,80 |       | 22,01 | 7,19  |       |
| Alliage B | 700           | 0,89 | 2,93 | 4,05 | 36,60 | 47,22 | 10,34 | 23,08 |
|           | 850           | 0,85 | 1,33 | 0,96 | 13,61 | 23,34 | 10,40 | 8,71  |

Les grands coefficients de ségrégation des métaux à haut point de fusion (Pt et Pd) montrent que ces éléments, même en faible teneur, ont cristallisé dans des sites privilégiés avant le reste de l'alliage, et qu'ils sont particulièrement difficiles à homogénéiser.

Si l'on désigne par  $K$  le rapport c.s. à 700°C/c.s. à 850°C, on constate que  $K$  est petit ( $< 2$ ) pour Au, Zn, Ag et grand ( $\geq 3$ ) pour Cu. Cela signifie qu'un traitement à température élevée est spécialement intéressant du point de vue de l'homogénéisation du Cu.

A partir des 30 comptages quantitatifs effectués avec la microsonde, nous avons calculé, pour tous les éléments entre eux, les coefficients de corrélation au moyen de la formule

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}_i) (y_i - \bar{y}_i)}{(\sum (x_i - \bar{x}_i)^2 \sum (y_i - \bar{y}_i)^2)^{1/2}},$$

où  $x_i$  et  $y_i$  = concentration des deux éléments au point mesuré,

$\bar{x}_i$  et  $\bar{y}_i$  = concentration moyenne des deux éléments.

Les résultats pour l'alliage A sont donnés dans le tableau III.

Le coefficient de corrélation  $r$  est une mesure statistique qui, d'une façon générale, indique le degré de liaison entre deux caractères quantitatifs; il est d'autant plus

Tableau III. Coefficients de corrélation de l'alliage A

|       | Recuit à 700°C | Recuit à 800°C | Recuit à 850°C |
|-------|----------------|----------------|----------------|
| Au—Ag | − 0,50         | + 0,32         | + 0,24         |
| Au—Cu | + 0,48         | + 0,10         | − 0,20         |
| Au—Pt | − 0,55         | − 0,80         | − 0,83         |
| Au—Zn | − 0,16         | − 0,51         | − 0,50         |
| Ag—Cu | − 0,63         | − 0,35         | − 0,50         |
| Ag—Pt | + 0,38         | − 0,08         | − 0,29         |
| Ag—Zn | − 0,46         | − 0,13         | + 0,06         |
| Cu—Pt | − 0,64         | − 0,65         | + 0,11         |
| Cu—Zn | + 0,41         | + 0,35         | + 0,33         |
| Pt—Zn | − 0,14         | + 0,16         | + 0,42         |

voisin de +1 ou de −1 que la liaison est étroite, et d'autant plus proche de 0 que la liaison est plus lâche. Il présente l'avantage de mesurer l'intensité d'une liaison entre des variables, la concentration des divers éléments dans le cas particulier.

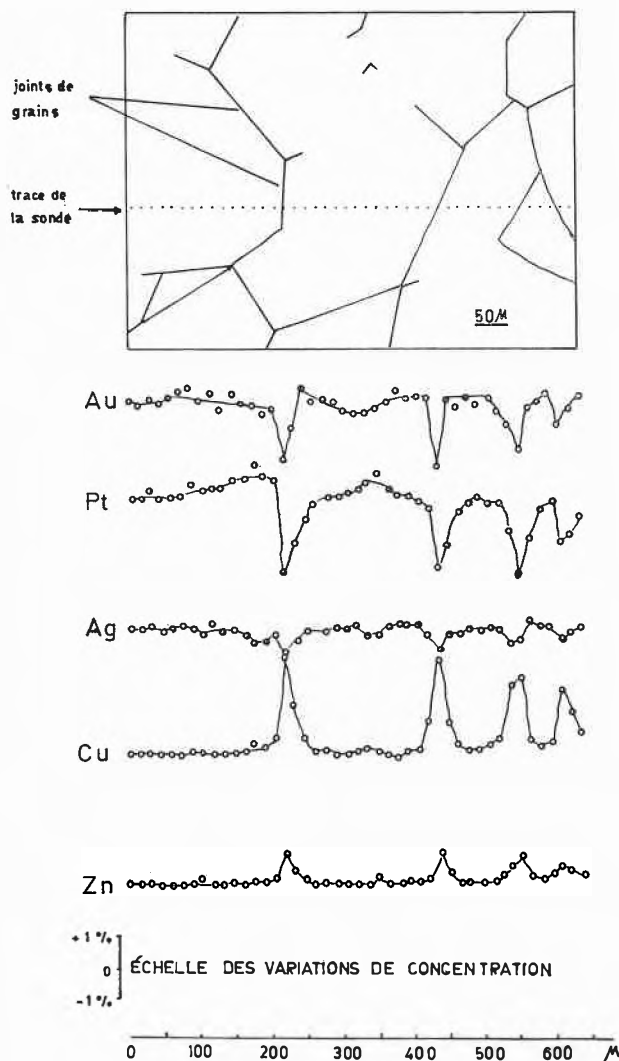


Figure 1. Topographie et profils de concentration des éléments de l'alliage A traité à l'air à 850° pendant 30 min

On constate que  $r$  change de signe dans certains cas selon la température du recuit. Un traitement thermique à une température de 800°C a confirmé la dépendance de cette inversion avec la température, sans que nous ayons pu trouver d'explications à ce phénomène.

3.2 Après traitement thermique à l'air: Différentes études thermogravimétriques ayant montré une nette oxydation des alliages dentaires dans le cas de recuits d'homogénéisation effectués à l'air, nous avons également étudié l'influence de l'air à 700 et 850°C sur les deux alliages A et B. Aucune influence n'est perceptible par examen micrographique. Cependant, à la microsonde électronique, on observe une très nette accumulation des éléments peu nobles (Cu, Zn, In), sous forme d'oxyde, aux joints de grains, comme on peut le voir sur la figure 1.

Ce phénomène est dû à la diffusion de ces éléments vers la périphérie des grains. Cette «aspiration» vers l'extérieur est due à l'oxydation de ces métaux à la surface des grains, ce qui crée un gradient de concentration.

3.3 Conclusions: Il ressort de cette étude que l'examen à la microsonde électronique des alliages dentaires à base d'or, permet de mettre en évidence une inhomogénéité invisible par micrographie. Cette méthode montre également que les éléments à haut point de fusion sont particulièrement difficiles à homogénéiser.

Comme prévu, la durée des traitements thermiques est trop courte pour permettre d'atteindre l'homogénéité. De plus, les recuits d'homogénéisation à l'air, préconisés par les fabricants de ces alliages, sont très défavorables; ils devraient être effectués dans un milieu non oxydant afin d'éviter une accumulation de métaux oxydables aux joints de grains.

Enfin, les coefficients de corrélation  $r$  de certains couples d'éléments présentent une inversion de signe que nous n'avons pas pu expliquer. De toutes façons, il est extrêmement difficile de prévoir le signe de  $r$  en se basant sur les diagrammes binaires, comme le montrent les divergences observées avec les résultats de Eick et coll.

Nous remercions le Professeur J.N.Nally du Laboratoire de technologie des matériaux dentaires de l'Université de Genève et le Professeur R.Monnier du Laboratoire de chimie et électrochimie appliquées de l'Université de Genève pour leur précieuse collaboration.

Nous remercions également Monsieur G.Burri, technicien-opérateur de la microsonde de l'Université de Lausanne.

H.Lüthy et P.Tissot

Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées  
de l'Université de Genève

#### Bibliographie

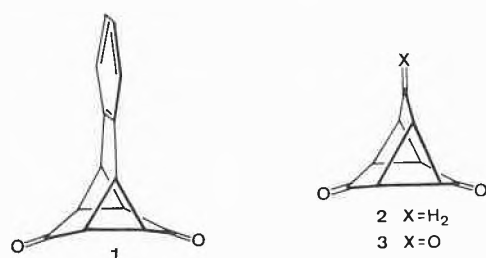
- (1) H.Lüthy, C.Isler et P.Tissot, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2194.
- (2) J.Eick et T.Hegdahl, *J. Dent. Res.* 47 (1908) 118.

# Synthesis of Benzo-homotriasterenedione \*

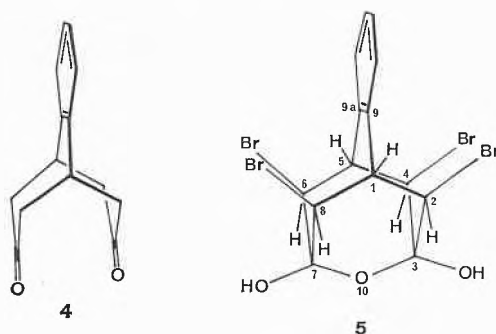
## Summary

Bromination of 9,10-benzo-bicyclo[3.3.2]dec-9-ene-3,7-dione (4) gave 74% of 3,7-dihydroxy-2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,6 $\beta$ ,8 $\beta$ -tetrabromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homoadamant-9-ene (5). Treatment of (5) with triethylamine yielded 31% of 2 $\beta$ ,6 $\beta$ -dibromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homotwist-9-ene-3,7-dione (6). Benzo-homotriasterenedione (1) was obtained by heating 5 with copper powder. Spectroscopic considerations confirmed all the structures, with especially the symmetries ( $C_{2v}$  for 1, 4, and 5 as well as  $C_2$  for 6) being expressed by the  $^1H$ -nmr-spectra.

We report the synthesis of benzo-homotriasterenedione (1) using a procedure similar to that used recently for triasteranedione (2)<sup>1</sup> and triasteranetrione (3)<sup>2</sup>. 9,10-Benzo-bicyclo[3.3.2]dec-9-ene-3,7-dione (4)<sup>3</sup> was brominated with four equivalents of bromine in acetic acid

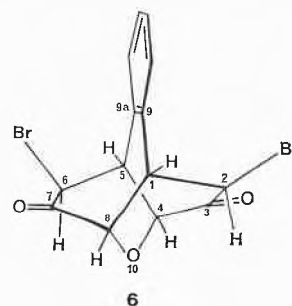


to yield 74% of 3,7-dihydroxy-2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,6 $\beta$ ,8 $\beta$ -tetrabromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homoadamant-9-ene\*\* (5), mp. 233° (dec). Its  $^1H$ -nmr-spectrum revealed the high symmetry, namely only three signal groups apart from the hydroxy protons. These were: An AA'XX' system



at  $\delta = 7.5$  to  $7.0$  ppm (aromatic protons), a four proton doublet ( $J = 5$  Hz) at  $\delta = 4.75$  ppm (hydrogens geminal to bromine) and a two proton triplet ( $J = 5$  Hz) at  $3.77$  ppm (benzylic protons).

When the action of triethylamine, which had achieved double dehydrobrominative cyclopropanisations with the corresponding tetrabromides in the triasterane series<sup>1,2</sup>, was applied to 5 it lead to another type of



double dehydrobromination involving the hemiketal oxygens: The product (31%) was 2 $\beta$ ,6 $\beta$ -dibromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homotwist-9-ene-3,7-dione (6), mp. 236°, with ir-absorption at  $1760\text{ cm}^{-1}$ . The  $^1H$ -nmr-spectrum expressed the two-fold symmetry of (6) as follows: a four proton singlet at  $\delta = 7.22$  ppm (aromatic protons), a two proton doublet ( $J = 4$  Hz) at  $\delta = 5.78$  ppm (pseudoaxial protons in the alpha-bromo ketone), a two proton doublet ( $J = 7.5$  Hz) at  $\delta = 5.21$  ppm (protons attached to the alpha-carbon atoms carrying the ether bridge) and a two-proton double doublet ( $J = 4$  and  $7.5$  Hz) at  $\delta = 4.14$  ppm (benzylic protons). Double cyclopropanisation of the tetrabromide (5) to give 43% of benzo-homotriasterenedione (1), mp. 238°, (together with a small amount of the homotwistene derivative 6) was achieved by debromination with activated copper powder<sup>4</sup> at  $150^\circ$ . Benzo-homotriasterenedione (1) was characterised by cyclopropane CH ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) and C=O ( $1685\text{ cm}^{-1}$ ) absorptions in the ir-spectrum and by a molecular ion peak ( $M^+ 210\text{ m/e}$ ) in the mass-spectrum. Its  $^1H$ -nmr-spectrum in  $CDCl_3$  showed only two absorptions in the ratio of 2:3, i.e. a multiplet around  $\delta = 7.4$  ppm (4 aromatic protons) and a singlet at  $\delta = 2.92$  ppm (6 cyclopropyl protons). With  $Eu(fod)_3$  shift reagent this singlet was resolved into two signal groups with relative intensities of 2:1, namely a doublet ( $\delta = 5.15$  ppm) with  $J = 9$  Hz for the four protons adjacent to the carbonyl groups and a triplet ( $\delta = 3.98$  ppm) with  $J = 9$  Hz for the two benzylic protons.

All the compounds gave correct elemental analyses. Details will be published in *Helvetica Chimica Acta*.

This work was supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung and by Sandoz AG, Basel.

C. B. Chapleo and A. S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
Rämistrasse 76, 8001 Zürich

\* Eingegangen am 3. Juli 1974.

\*\* The symbol  $\beta$ - is used for the *cis*-configuration on the eight-membered ring relative to the phenylene bridge.

1. I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H.-M. Hutmacher and H. Musso, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1385.
2. I. A. McDonald and A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2523.
3. B. Föhlich, E. Widmann and E. Schupp, *Tetrahedron Letters* 1969, 2355.
4. *Organic Synthesis*, Coll. Vol. II, 1943, p. 446.