

---

## 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).

### Die Darstellung von Idoxanthin durch Oxidation von Crustaxanthin mit $\text{CrO}_3$ in Graphit\*

#### Summary

A simple method for the preparation of idoxanthin (3,3',4'-Trihydroxy- $\beta,\beta$ -caroten-4-one), a possible intermediate in the natural transformation of zeaxanthin to astaxanthin, is described.

The relatively stable idoxanthin, prepared in a yield of 30% by oxidation of crustaxanthin ( $\beta,\beta$ -carotene-3,4,3',4'-tetrol) with  $\text{CrO}_3$  in graphite, is identified by electron-, mass-, infrared- and proton magnetic resonance spectra.

#### 1. Einleitung

Bodea und Mitarbeiter<sup>1</sup> haben 1965 bei der Untersuchung der Pigmentzusammensetzung von *Arctodiaptomus salinus* Daday (Crustacea, Gattung Diaptomus<sup>2</sup>), neben verschiedenen anderen Carotinoiden größere

Mengen von Astaxanthin (3,3'-Dihydroxy- $\beta,\beta$ -carotin-4,4'-dion) in veresterter Form gefunden\*\*.

Durch Reduktion dieses Esters mit  $\text{KBH}_4$  in 95prozentigem Äthanol konnten neben einem Hauptprodukt (Crustaxanthin) kleinere Mengen eines 3,3',4'-Trihydroxy- $\beta,\beta$ -carotin-4-on-esters gefunden werden, der allerdings von den genannten Autoren nicht als solcher identifiziert werden konnte. Es wurde die Vermutung geäußert, daß diese semi-synthetisierte Verbindung als Zwischenstufe der im Organismus stattfindenden Oxidation von  $\beta$ -Carotin zu Astaxanthin vorliegen könnte. 1969 fand Herring<sup>3</sup> bei der Untersuchung der Assel

\* Eingegangen am 23. September 1974.

\*\* In der betreffenden Arbeit werden keine näheren Angaben über die Struktur dieses Esters gemacht.

*Idotea metallica* Bosc, die erwiesenermaßen bedeutende Mengen von Astaxanthin verwerten kann, neben anderen Carotinoiden ebenfalls das von Bodea postulierte 3,3',4'-Trihydroxy- $\beta,\beta$ -carotin-4-on, das er als Idoxanthin bezeichnete und mit Hilfe des Absorptionsspektrums ( $\lambda_{\max}$  457  $\pm$  2 nm) und entsprechender Vergleichssubstanzen identifizierte. Das Vorhandensein dieser Verbindung beweist nach Herring, daß dieser Organismus befähigt ist, aufgenommenes Astaxanthin stufenweise zu reduzieren.

Andererseits ist das Idoxanthin möglicherweise ein Intermediärprodukt, das bei der Umwandlung von Zeaxanthin zu Astaxanthin entstehen kann<sup>4</sup>.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine einfache Methode zur Darstellung von Idoxanthin durch Oxidation von Crustaxanthin mit Hilfe von  $\text{CrO}_3$  in Graphit sowie dessen Identifizierung mittels Elektronen-, Infrarot-, Massen- und Kernresonanzspektren.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Die Oxidation von Crustaxanthin mit Hilfe von $\text{CrO}_3$ in Graphit

Die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte bei der Umsetzung von Crustaxanthin mit  $\text{CrO}_3$  in Graphit hängt stark von den Mengenverhältnissen zwischen Edukt, Lösungsmittel und Oxidationsmittel sowie von den gewählten Versuchsbedingungen ab. In sämtlichen durchgeführten Versuchen fiel jedoch Idoxanthin als Hauptprodukt an. Astacin, Astaxanthin, nicht umgesetztes Crustaxanthin und nicht-identifizierte polarere Verbindungen traten als Nebenprodukte auf (vgl. Abb.1).

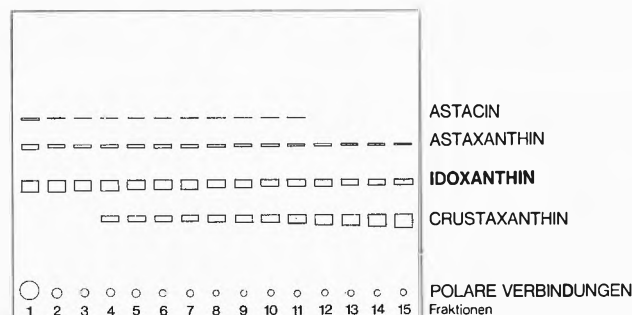


Abb.1. Dünnschichtchromatogramm eines typischen Ansatzes

Wird Crustaxanthin mit Aceton durch eine mit dem Oxidationsmittel gefüllte Säule gespült, können ungefähr 30% des eingesetzten Eduktes als kristallines Idoxanthin isoliert werden. Die Isolierung des Idoxanthins aus den Fraktionen 1 bis 3 (vgl. Abb.1) erfolgte direkt durch Kristallisation, diejenige aus den Fraktionen 4 bis 15 mittels vorangehender dünn-schichtchromatographischer Trennung.

### 2.2 Identifizierung des Hauptproduktes (Idoxanthin)

Das in Hexan aufgenommene Elektronenspektrum zeigt ein leicht asymmetrisches Maximum bei 457  $\pm$  1 nm (vgl.<sup>1</sup> und <sup>3</sup>). Dieser Wert liegt zwischen dem Hauptmaximum des Spektrums von Crustaxanthin (423, 448, 475 nm) und dem Maximum des Spektrums des Astaxanthins (470 nm).

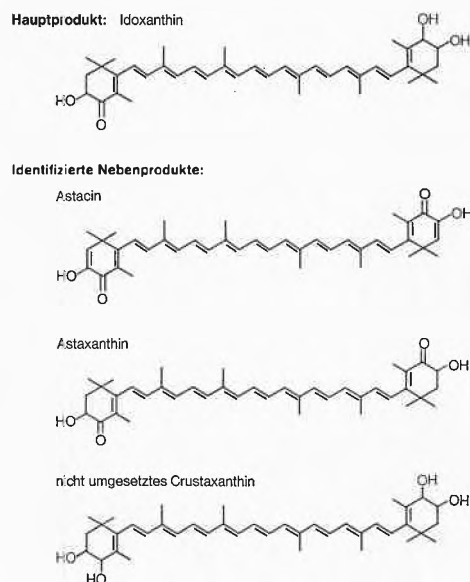


Abb.2. Strukturformeln der identifizierten Haupt- und Nebenprodukte (die Identifizierung der Nebenprodukte erfolgte durch Aufnahme von Elektronen- und Massenspektren sowie mit Hilfe von Vergleichssubstanzen)

Das Massenspektrum (Abb.3) bestätigt die vorgeschlagene Struktur [ $m/e$  598 ( $M^+$ )] und zeigt u. a. folgende typische Fragmente:  $m/e$  580 ( $M-H_2O$ ), 506 ( $M$ -Toluol), 492 ( $M$ -Xylol).

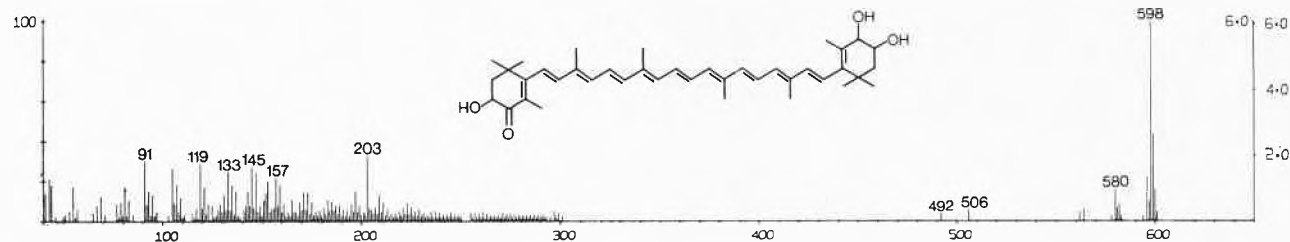


Abb.3. Massenspektrum des Idoxanthins (MS 9, Elektronenstoßionisation, 70 V, etwa 250°C)

Das in DMSO aufgenommene PMR-Spektrum des Idoxanthins (Abb. 4) setzt sich additiv aus den ebenfalls in DMSO aufgenommenen Spektren des Astaxanthins und des Crustaxanthins<sup>5</sup> zusammen und steht im übrigen in Einklang mit den nach den Angaben von W. Vetter et al. zu erwartenden Werten<sup>6</sup>.

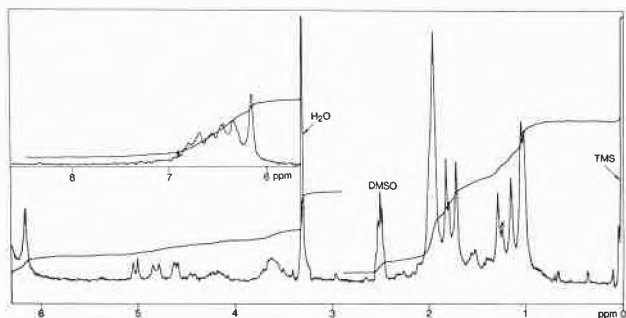


Abb. 4. 90-MHz-Fourier-Transform-PMR-Spektrum des Idoxanthins in DMSO- $d_6$ .

Für die nun folgende Zuordnung der einzelnen Signale wird die Bezeichnung der Kohlenstoffatome entsprechend der üblichen Nomenklatur vorgenommen, so daß die Atome im Ring mit der Carbonylgruppe die ungestrichelten Zahlen tragen, während die Atome im nicht-oxidierten Ring mit gestrichelten Zahlen gekennzeichnet werden. Die Signale der Protonen der Methylgruppen 16 und 17 liegen wie im Spektrum des Astaxanthins bei 1,28 und 1,14 ppm, während die Signale der Protonen der Methylgruppen 16' und 17', wie im Spektrum des Crustaxanthins, bei 1,04 und 1,01 ppm liegen. Das Signal der 18-CH<sub>3</sub>-Protonen liegt bei 1,81 ppm und dasjenige der 18'-CH<sub>3</sub>-Protonen (diese Methylgruppe steht in Nachbarschaft zu einer Hydroxylgruppe im Gegensatz zur 18-CH<sub>3</sub>-Gruppe, die neben einer Carbonylgruppe steht) wie zu erwarten bei höherem Feld, nämlich bei 1,71 ppm. (Die 18- und 18'-Methylgruppen im Spektrum des Astaxanthins liegen bei 1,81 ppm und diejenigen im Spektrum des Crustaxanthins bei 1,72 ppm.) Die Signale der Kettenmethylgruppen (19,20- und 19',20'-Gruppen) liegen, wie beim Astaxanthin und beim Crustaxanthin, bei ungefähr 1,94 ppm.

Die Signalgruppe zwischen 3,5 und 3,8 ppm kann den Protonen an den C-Atomen 3' und 4' zugeordnet werden (Integral ungefähr 2 Protonen). Das Multiplett bei 4,2 ppm entspricht dem Proton am C-Atom 3 (Integral ungefähr 1 Proton). Die 3 Signale bei 4,60, 4,81 und 5,02 ppm werden den 3 Hydroxyprotonen zugeordnet. Auch diese chemischen Verschiebungen entsprechen fast genau denjenigen der Vergleichsverbindungen Astaxanthin und Crustaxanthin.

Die Signale der olefinischen Protonen der Kette liegen wie zu erwarten zwischen etwa 6 und 7 ppm und können nicht im einzelnen zugeordnet werden.

Das Infrarotspektrum (KBr) des Idoxanthins zeigt in Analogie zum Spektrum des Astaxanthins neben den

CH<sub>3</sub>- (1365 cm<sup>-1</sup>), den CH<sub>2</sub>- (1440 cm<sup>-1</sup>) und den CH- (2830 bis 2980 cm<sup>-1</sup>) Streckschwingungen eine scharfe Bande bei 970 cm<sup>-1</sup> (*trans*-CH=CH-Deformationschwingung), die Banden für sekundäre Hydroxylgruppen zwischen 1077 und 1134 cm<sup>-1</sup>, die Banden bei 1534, 1566 und 1613 cm<sup>-1</sup> für das konjugierte Polyensystem sowie eine scharfe Bande bei 1666 cm<sup>-1</sup> für die Ketoncarbonylgruppe in Konjugation. Die Tatsache, daß die Intensität der Banden der sekundären Hydroxylgruppen im Spektrum des Idoxanthins wesentlich größer ist als diejenige der Carbonylgruppe in Konjugation, kann als weiterer Hinweis für das Vorliegen des Idoxanthins gewertet werden. Dieser Befund steht im Gegensatz zum Spektrum des Astaxanthins, wo die Ketoncarbonylbande die größte Intensität aufweist.

### 2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung der Spektren zeigt eindeutig, daß es sich beim Hauptprodukt der Oxidation von Crustaxanthin mit CrO<sub>3</sub> in Graphit um das als Idoxanthin bezeichnete 3,3',4'-Trihydroxy- $\beta,\beta$ -carotin-4-on handelt.

Die Tatsache, daß das eingesetzte Crustaxanthin praktisch ausschließlich auf einer Seite oxidiert wird, kann ohne weitere Experimente kaum erklärt werden. Die Annahme, daß eine strenge geometrische Anordnung des CrO<sub>3</sub> im Graphitgitter die Oxidation auf nur einen Ring des Moleküls limitiert, ist nicht stichhaltig. Vermutlich ist das Idoxanthin trotz seiner asymmetrischen Struktur ein sehr stabiles Zwischenprodukt, wobei vor der Weiterreaktion zum Astaxanthin mehrere noch nicht-identifizierte Nebenprodukte entstehen. Interessant ist auch die Tatsache, daß es uns nicht gelungen ist, Idoxanthin in guter Ausbeute in Astaxanthin umzuwandeln oder durch Verlängerung der Oxidationsmittelsäule, ohne Zunahme der Nebenprodukte, mehr Crustaxanthin zu oxidieren. Nebenversuche haben gezeigt, daß ein Mengenverhältnis von Oxidationsmittel zu Edukt von mindestens 5 zu 1 notwendig ist, um dünnschichtchromatographisch sichtbare Mengen von Idoxanthin zu erhalten. Die Oxidation von Crustaxanthin mit CrO<sub>3</sub> in Graphit ermöglicht somit die Herstellung kleinerer Mengen von Idoxanthin, eignet sich hingegen nicht für die Herstellung größerer Mengen dieses Carotinoides oder für die Partialsynthese von Astaxanthin.

Für die Aufnahme und Diskussion der Massen- und Kernresonanzspektren sei den Herren Dr. W. Vetter und Dr. G. Englert bestens gedankt.

## 3. Experimentelles

### 3.1 Ausgangsmaterialien

**Crustaxanthin:** Die Herstellung erfolgte durch Oxidation von Canthaxanthin mit Hilfe von Sauerstoff/Kaliumtertiärbutylat/*t*-Butanol<sup>7</sup> und anschließende Reduktion des entstehenden Astacins mit Natriumborhydrid in Methylenchlorid<sup>8</sup>. Die Reinigung des Crustaxanthins erfolgte durch Umkristallisation aus Dioxan.

**CrO<sub>3</sub> in Graphit:** käufliches Produkt der Firma Alfa Products (Beverly, Mass., USA, Artikel Nr. 88483, «Seloxcette»). Für Herstellungsmethoden vgl.<sup>9, 10 und 11</sup>.

### 3.2 Wahl des geeigneten Lösungsmittels

Nach Versuchen mit den gängigen Lösungsmitteln erwies sich Aceton als am geeignetsten.

### 3.3 Durchführung der Oxidation und Isolierung des Idoxanthins

Die besten Ausbeuten an Idoxanthin wurden mit folgender Versuchsanordnung erhalten: In eine Säule (Länge: 18 cm, Durchmesser: 1,5 cm) wurden 8 g  $\text{CrO}_3$  in Graphit trocken eingefüllt (Höhe der Oxidationsmittelsäule: 10 cm). 300 mg reines Crustaxanthin wurden in fester Form auf die Säule gegeben und anschließend mit 150 ml Aceton langsam durch das Oxidationsmittel gespült. Das Eluat wurde fraktionweise aufgefangen. Die Lösungsmittelmenge pro Fraktion betrug 10 ml. Die direkte Isolierung von ungefähr 20 mg reinem Idoxanthin aus den Fraktionen 1 bis 3 (vgl. Abb. 1) erfolgte durch Kristallisation aus Aceton und *n*-Hexan. Aus den restlichen Fraktionen wurde das Idoxanthin zuerst mittels Dünnschichtchromatographie von nicht-umgesetztem Crustaxanthin und den erwähnten Nebenprodukten getrennt und anschließend ebenfalls aus Aceton und *n*-Hexan kristallisiert (verwendete Dünnschichtplatten: Merck Kieselgel F 254 D.C. Fertigplatten, verwendetes Laufmittel: Benzol/Essigester/Äthanol abs. 5:1:1). Auf diese Weise konnten weitere 70 mg reines Idoxanthin gewonnen werden, was eine Gesamtausbeute von ungefähr 30% ergibt.

M. Hodler\*, H. Thommen und H. Mayer

Chemische Forschungsabteilung  
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

### Literatur

- 1 C. Bodea, E. Nicoara, G. Illyes und M. Serban, *Rev. Roum. Biochim.* 2 (1965) 205.
- 2 F. Dahl, *Die Tierwelt Deutschlands und der angrenzenden Meeres- teile*, 9. Teil, S. 40 (1928), Verlag G. Fischer, Jena.
- 3 P. J. Herring, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 49 (1969) 766.
- 4 H. Thommen, in O. Isler: *Carotenoids*, Verlag Birkhäuser, Basel/ Stuttgart 1971, S. 643.
- 5 Von Dr. G. Englert (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel) aufgenommene, nichtpublizierte Spektren.
- 6 W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi und U. Schwieter, in O. Isler, *Carotenoids*, Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971, S. 204 ff.
- 7 J. B. Davis und B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 182.
- 8 A. P. Leftwick und B. C. L. Weedon, *Chem. Comm.* 1967, 49, und private Mitteilung von Dr. R. Marbet, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.
- 9 J.-M. Lalancette, G. Rollin und P. Dumas, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3058.
- 10 N. Platzer und B. de la Martinière, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 177.
- 11 R. C. Croft, *Austral. J. Chem.* 9 (1956) 201.

\* Post-doctoral fellow, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

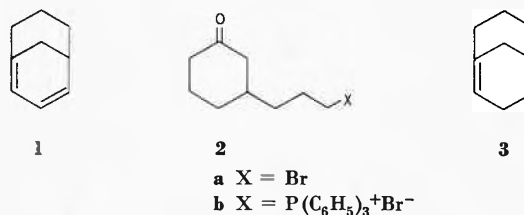
## The Synthesis of a Strained Bridgehead Olefin by an Intramolecular Wittig Reaction\*

### Summary

A number of olefins with the double bond at the bridgehead was synthesized by an intramolecular Wittig reaction starting from 2-(bromoalkyl)cyclanones. The ring closure of 3-(3-oxocyclohexyl) propyltriphenylphosphonium bromide leads to the strained bridgehead olefin ("Bredt-olefin") bicyclo[3.3.1]non-1-ene. Some reactions of this olefin were studied.

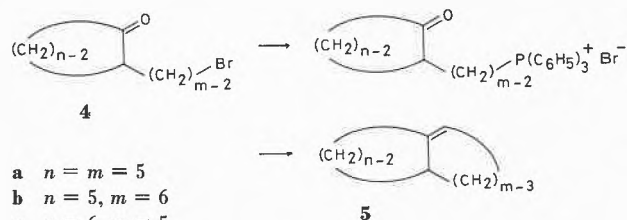
The synthesis of bridgehead olefins containing a strained double bond has received much attention in the last few years<sup>1</sup>. Such a double bond is usually formed by a 1,2-elimination of a properly substituted bicyclic compound, e. g. by Hofmann elimination of a bridgehead ammonium hydroxide<sup>2, 3</sup>, fragmentation of a  $\beta$ -methanesulfonyloxy-carboxylic acid<sup>4</sup>, or dehalogenation of a 1,2-dihalide<sup>5</sup>. It could be expected that an internal Wittig reaction of a cyclic ketone bearing an alkylidenephosphorane side-chain would also lead to a strained bridgehead olefin, because the reaction is known to proceed by formation of a single bond followed by a 1,2-elimination of phosphine oxide<sup>6</sup>. This principle was tested by Dauben and Ipaktschi<sup>7</sup> who succeeded in synthesizing bicyclo[3.3.1]nona-1,3-diene **1**, isolated as a mixture of dimers, starting from cyclohexenone and propenylidetriphenylphosphorane.

\* Received October 10, 1974.



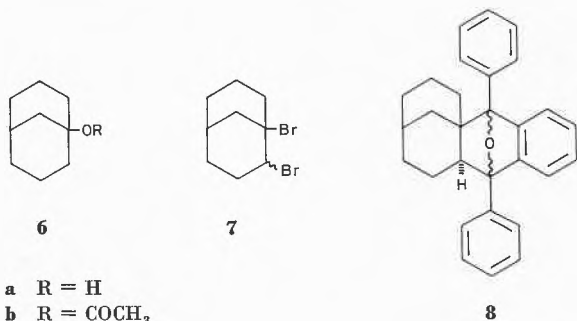
Here the synthesis of the known<sup>2, 4</sup> bicyclo[3.3.1]non-1-ene **3** from 3-(3-oxocyclohexyl)propyltriphenylphosphonium bromide **2b** by the intramolecular Wittig reaction<sup>8</sup> is reported. This reaction was first studied with ketoalkylidenephosphoranes which lead to unstrained annelated bridgehead olefins<sup>9</sup>. Thus, yields of 50 to 60% were obtained in the cyclisation of 2-(bromoalkyl)cyclanones **4** to the olefins **5** via alkylidenephosphoranes generated with sodium hydride in dimethylsulfoxide. These yields compare favorably with those of other syntheses of trisubstituted olefins by the Wittig reaction<sup>6</sup>.

Reaction of ketobromide **2a** with one equivalent of triphenylphosphine in ether at 100°C gave the phosphonium bromide **2b** as a non-crystalline solid. A suspension of **2b** and sodium hydride in dry tetraglyme containing one equivalent of tertiary amylalcohol was heated to 70°C at which temperature a dark red colour due to the alkylidenephosphorane appeared and hydrogen gas



- a  $n = m = 5$   
 b  $n = 5, m = 6$   
 c  $n = 6, m = 5$   
 d  $n = m = 6$

evolved. The reaction temperature was raised to 100° and the olefin distilled at 12 Torr as it was formed. The crude, air-sensitive olefin obtained in 22% yield contained traces of tetraglyme and benzene as the only impurities. Extraction with water and redistillation gave a 9% yield of pure bicyclo[3.3.1]non-1-ene **3**, which was characterized by its spectral properties (ir:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  3022, 1620, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-nmr}$ :  $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$  5.65 ppm ( $t, J = 7 \text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C-nmr}$ :  $\delta_{\text{TMS}}^{\text{neat}}$  146.8 (bridgehead), 125.1 (=CH-), 36.6, 36.3, 34.4, 31.8, 31.6, 30.7, 25.3 ppm;  $m/e$  122).



- a  $R = \text{H}$   
 b  $R = \text{COCH}_3$

The stereochemical course of some addition reactions of bicyclo[3.3.1]non-1-ene **3** was also studied. Hydration with perchloric acid in acetone<sup>2</sup> gave a single alcohol, bicyclo[3.3.1]nonanol **6a**<sup>10</sup>. Treatment with acetic acid<sup>4</sup> and distillation yielded analytically pure acetate **6b** as the only product. Addition of bromine in carbon tetrachloride to olefin **3**, followed by column chromatography

and distillation, gave a product with m.p. 26 to 28° (lit.<sup>2</sup> m.p. 36 to 37°) which analyzed for  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2$ . Proton-nmr and gas chromatography show that this is a mixture of 87% exo- and 13% endo-dibromide **7**. Addition of 1,3-diphenylisobenzofuran to **3** in benzene gave a mixture from which two components in a ratio of 3:1 could be isolated by preparative layer chromatography and crystallisation, with m.p. 178 to 179° and 201 to 202°, respectively (lit.<sup>2</sup> m.p. 179 to 180°, 80.5 to 81°). Elemental analysis and spectral properties suggest that these are exo- and endo-isomers of structure **8**.

A detailed publication will appear in *Helvetica Chimica Acta*.

The author thanks Professor C. A. Grob for helpful suggestions, and the CIBA-GEIGY AG for financial support.

Konrad B. Becker

Institut für Organische Chemie der Universität Basel  
 Sankt-Johanns-Ring 19, 4056 Basel

- For reviews see G. Köbrich, *Angew. Chem.* 85 (1973) 494, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* 12 (1973) 464; G. L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* 3 (1974) 41.
- J. R. Wiseman, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5966; J. R. Wiseman and W. A. Pletcher, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 956.
- J. R. Wiseman, H. F. Chan and C. J. Ahola, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 2812; B. L. Adams and P. Kovacic, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 8206.
- J. A. Marshall and H. Faubl, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5965, 92 (1970) 948.
- D. Grant, M. A. McKervey, J. J. Rooney, N. G. Samman and G. Step, *Chem. Commun.* 1972, 1186; D. Lenoir, *Tetrahedron Letters* 1972, 4049; R. Keese and E. P. Krebs, *Angew. Chem.* 83 (1971) 254, 84 (1972) 540; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* 10 (1971) 262, 11 (1972) 518.
- A. Maercker, *Organic Reactions*, Vol. 14 (ed. A. C. Cope), John Wiley and Sons, New York 1965, p. 270.
- W. G. Dauben and J. Ipaktschi, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 5088.
- T. I. Bieber and E. H. Eisman, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 678; C. E. Griffin and G. Witschard, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1001.
- K. B. Becker, A. F. Boschung and C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2733.
- W. G. Dauben and C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1237.

## The Dubinin equation and the size of micropores in active carbons\*

### Summary

A recently suggested relation between the Polanyi adsorption potential and the width  $Z$  of slot-like pores, is examined from the point of view of Dubinin's theory for the filling of micropores. The relation involves the structural constant  $B$  which varies with  $Z^2$ .

A semi-empirical approach has recently been suggested by Timofeev<sup>1</sup> for the determination of pore-widths, which is based on the Polanyi adsorption potential theory<sup>2</sup>. We wish to comment on this approach, and to show its implications in the light of Dubinin's theory for the filling of micropores<sup>2,3</sup> which has superseded the former theory.

\* Received november 6, 1974.

Polanyi has introduced a quantity  $\varepsilon$ , called the adsorption potential and defined by the relation

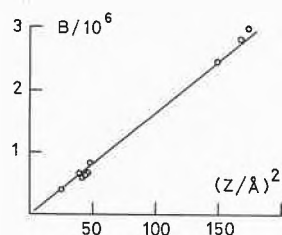
$$\varepsilon = RT \ln(P_0/P). \quad (1)$$

This is a thermodynamic potential, not to be confused with adsorption potentials arising from intermolecular forces.  $-\varepsilon$  represents the change in freeenergy at temperature  $T$ , for the transfer of one mole of adsorbate from the liquid state (saturation pressure  $P_0$ ) to the adsorbed state (pressure  $P$  and volume  $W$ ). A plot of  $W$  against  $\varepsilon$  gives the so-called characteristic curve, from which a differential curve ( $\Delta W/\Delta \varepsilon$  against  $\varepsilon$ ) can be obtained. This

is a potential distribution curve with a maximum at  $\varepsilon = \varepsilon'$ , for which the largest relative contribution to the filling of the pores occurs. Therefore, it is legitimate to use this particular value,  $\varepsilon'$ , for investigations on the properties of the average micropores. On the basis of the values obtained from the characteristic curves of benzene adsorption on two samples of microporous carbons, Timofeev derived the expression

$$\varepsilon' = 300 / Z^{1.8} \quad (2)$$

relating  $\varepsilon'$  (in kcal/mol) to the width  $Z$  (in Å) of slot-like micropores (the derivation also includes rather crude assumptions as to the relation between  $Z$  and the diameter of the benzene molecule). The basic idea of Timofeev to use  $\varepsilon'$  is certainly valid, but more can be learnt about its theoretical implications by considering Dubinin's theory.



The Polanyi potential (1) and the volume  $W$  of (condensed) gas adsorbed by a microporous solid at  $T$  and  $p$ , are related by the equation<sup>2,3</sup>

$$\begin{aligned} W &= W_0 \exp[-k\varepsilon^2/\beta^2] \\ &= W_0 \exp[-B(T/\beta)^2 (\log p_0/p)^2], \end{aligned} \quad (3)$$

where  $W_0$  is the total volume of adsorption (practically the volume of the micropores,  $B$  is the so-called structural constant which depends only on the texture of the solid, and  $\beta$  is a scaling factor depending on the adsorbate (affinity coefficient, equal to unity for benzene).

Equation (3) gives little direct information about the size and shape of the pores, but constant  $B$  is related to these factors. The potential distribution function and its maximum can easily be obtained from the first and second derivatives of eq. (3). The maximum is given by the condition

$$(\delta^2 W / \delta \varepsilon^2)_{\varepsilon = \varepsilon'} = 0, \quad (4)$$

which leads to the relation

$$\varepsilon' = cte \cdot \beta / B^{1/2}. \quad (5)$$

This shows that  $\varepsilon'$  is related to the structural constant  $B$ , which can be obtained easily from one isotherm only ( $\beta$  can be calculated<sup>2,3</sup>). Therefore, it is appropriate to look for a relation between  $B$  and the pore width  $Z$ , rather than between  $\varepsilon'$  and  $Z$ . Such a correlation can be found from a number of simultaneous data<sup>4</sup> for  $B$  and the effective pore radius  $R_{\text{eff}}$ , obtained from X-ray measurements. These data include carbons of different types ( $E$ ,  $D$ ,  $S$ ,  $A$ ), and having one or two systems of micropores (5 to 8 and 11 to 14 Å). In the case of slot-like pores, the most likely shape,  $R_{\text{eff}}$  is equal to the average pore width  $Z$ . As shown in the figure, the structural constant  $B$  is proportional to the square of the pore width  $Z$ . This relation applies to carbons having similar  $W_0$  values (near 0.30 and 0.15 cm<sup>3</sup>/g for the first and second pore systems respectively).

In view of eq. (5), this implies  $\varepsilon' \sim 1/Z$  for adsorbates which follow the Dubinin equation. The difference with relation (2) proposed by Timofeev can be explained by the fact that this author used only two sets of experimental values for  $\varepsilon'$  and  $Z$ .

It must also be pointed out, that constant  $B$  probably depends to some extent on  $W_0$ . This can be seen from the scatter of the points in the figure, and from earlier measurements by Plavnik and Dubinin<sup>5</sup> on a series of carbons obtained from sucrose. More experimental data would be welcome, especially for larger pores, in order to confirm the quadratic relation between  $B$  and  $Z$ .

H. F. Stœckli

Institut de Chimie de l'Université  
CH-2002 Neuchâtel

### Bibliography

- 1 D.P. Timofeev, *Zh. Fiz. Khimii* 48 (1974) 1625.
- 2 M. Smizek and S. Cerny, *Active Carbon*, Elsevier, Amsterdam 1970.
- 3 M.M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 487. E.M. Freeman, T. Simienewska, H. Marsh and B. Rand, *Carbon* 8 (1970) 7.
- 4 M.M. Dubinin and G.M. Plavnik, *Carbon* 6 (1968) 183. T.I. Izotova and M.M. Dubinin, *Zh. Fiz. Khimii* 39 (1965) 2796. B. Parltitz, K.H. Schnabel, A.I. Sakharov, G.M. Plavnik and M.M. Dubinin, *Z. anorg. allg. Chem.* 389 (1972) 43.
- 5 G.M. Plavnik and M.M. Dubinin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 1966 (ser. khimicheskaya) 628.

## Synthese eines dreifach geschützten Spermidins\*

### 11. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide<sup>1</sup>

#### Summary

We describe the synthesis of N<sup>1</sup>-phthaloyl-N<sup>2</sup>-tosyl-N<sup>3</sup>-benzyloxycarbonyl-spermidine.

\* Eingegangen am 9. November 1974.

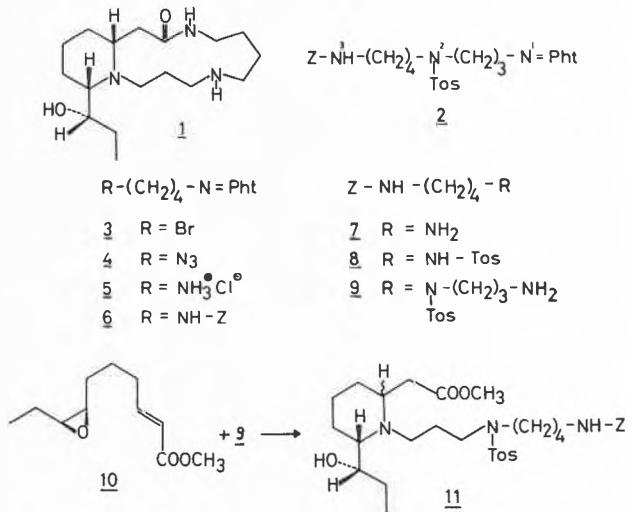
Eindeutige Synthesen von Spermidinalkaloiden<sup>2</sup> bedingen die Zugänglichkeit von geeigneten, mehrfach geschützten Spermidinen. Ein solches wird nachstehend beschrieben.

Für die Synthese von Dihydropalustrin (1)<sup>1,3</sup> benötigten wir ein Spermidin, welches an allen N-Atomen selektiv

abspaltbare Schutzgruppen aufweist, damit der notwendige Ringschluß zum 13gliedrigen Lactamring entweder vom primären Amid oder vom substituierten Piperidin aus bewerkstelligt werden kann. Die Schutzgruppe an N<sup>2</sup> soll Alkylierungen und Acylierungen an diesem Zentrum verhindern und die Abspaltungs- und Ringschlußreaktionen überdauern. Diese Bedingungen erfüllt Z-N<sup>3</sup>-Tos-N<sup>2</sup>-Pht-N<sup>1</sup>-Spermidin (**2**)<sup>4</sup>, welches wir wie folgt synthetisiert haben: N-(4-Brombutyl)-phthalimid (**3**)<sup>5</sup> wurde in Äthanol-H<sub>2</sub>O mit NaN<sub>3</sub> unter Rückflußkochen zu N-(4-Azidobutyl)-phthalimid [**4**; 88,5%; Smp. 37°; IR (Chlf): 2097 s, 1770 s, 1705 s (cm<sup>-1</sup>); NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ): 1,65 (m, 4H, innere CH<sub>2</sub>), 3,3 (t, J = 5,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> an N<sub>3</sub>), 3,7 (t, J = 2,5, 2H, CH<sub>2</sub> an Pht), 7,7 («d», J = 2,5, 4H, arom.)] umgesetzt. Nach der katalytischen Reduktion in Alkohol-HCl mit Pd/H<sub>2</sub> (Rosenmund-Reduktor) erhielten wir **5** [72%; Smp. 196°; IR (KBr): 2867 s, 1778 m, 1712 s (cm<sup>-1</sup>); NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): 1,6 (m, 4H, innere CH<sub>2</sub>), 2,75 (m, austauschbare H), 3,6 (m, 4H, CH<sub>2</sub> neben N), 7,8 (s, 4H, arom.)]. Anschließend wurde **5** mit Chlorameisensäurebenzylester carbobenzyliert [**6**; 87%; Smp. 105°; IR (KBr): 1708 s, 1684 s; NMR (CDCl<sub>3</sub>): u. a. 5,05 (s, 2H, Benzyl)] und dann mit Hydrazinhydrat gespalten (**7**, 97%, Öl). Tosylierung von **7** führte zum Tosylat **8** [93%; Smp. 79°; IR (KBr): 3347 s, 3275 s, 1692 s, 1322 s, 1160 s; NMR (d<sub>4</sub>-Methanol): 1,4 (m, 4H, innere CH<sub>2</sub>), 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub> an Arom.), 2,7 bis 3,1 (m, 4H, CH<sub>2</sub> neben N), 4,7 (s, austauschbare H), 5,0 (s, 2H, Benzyl), 7,25 (s, 7H, arom.), 7,6 (d, 2H, arom.)], welches anschließend mit N-(3-Brom-n-propyl)-phthalimid in Dimethylformamid/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 80° zum geschützten Spermidin **2** umgesetzt wurde [38%; Smp. 78,5°; IR (CHCl<sub>3</sub>): 1712 s, 1400 s, 1380 s, 1343 s, 1208 s, 1160 s; NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,4 bis 1,7 (m, 4H, innere CH<sub>2</sub>), 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,1 (m, 6H) und 3,6 (m, 4H) 4,2 (t, 1H, austauschbar), 5,0 (s, 2H, Benzyl), 7,25 (s, 7H, arom.), 7,6 (m, 6H, arom.)]. Als Nebenprodukt der chromatographischen Reinigung [SiO<sub>2</sub>/Chloroform - Essigester (6:1)] wurde aus der sich anschließenden (späteren) Zone 1,3-Di-phthalimido-propan [Smp. 189°; IR/KBr): 1770 s, 1708 s, 1397 s, 1380 s, 1367 s, 1338 s; NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2,15 (q, 2H, innere CH<sub>2</sub>), 3,85 (t, 4H, CH<sub>2</sub> neben N), 7,85 («d», J = 2,5 Hz, 8H)], isoliert<sup>6</sup>. Vorläufige Versuche zeigen, daß sich das dreifach geschützte Spermidin **2** für die eingangs erwähnten Synthesen sehr gut eignet: mittels Hydrazinolyse wurde das doppelt geschützte Spermidin **9** mit freier N<sup>1</sup>-Aminogruppe hergestellt (80%; Hydrochlorid Smp. 105,3 bis 107,7°) und dieses dann mit 7,8-(Z)-Epoxi-2-decen-1-säuremethylester (**10**) analog unserer früheren Synthe-

sen der 4 stereomeren Dihydropalustraminsäuren<sup>1</sup> zum *threo*-Piperidin **11**<sup>6,7</sup> [30%; Öl; IR (CHCl<sub>3</sub>): 2962 s, 1723 s, 1689 m] zyklisiert.

## Formelschema



Über weitere Ringschlußreaktionen hoffen wir später berichten zu können.

*Verdankungen:* Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch 2.434.71) sowie dem Stipendienfonds der Schweizerischen Chemischen Industrie für Doktoranden für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Elisabeth Wälchli-Schaer  
und Conrad Hans Eugster

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

10. Mitteilung: P. Wälchli und C. H. Eugster, *Angew. Chem.* 1973, 172; vgl. Peter Wälchli, Dissertation, Universität Zürich 1973.
9. Mitteilung: C. L. Green, C. Mayer und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 673.
- Zusammenfassender Bericht s. M. M. Badawi, K. Bernauer, P. van den Broek, D. Gröger, A. Guggisberg, S. John, I. Kompis, F. Schneider, M.-J. Veith, M. Hesse und H. Schmid, *Pure Appl. Chem.* 33 (1973) 81.
- C. Mayer, W. Trüb, J. Wilson und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 661.
- Abkürzungen wie in der Peptidchemie gebräuchlich. Das Symbol Z für den Carbobenzyloxy-Rest unterscheidet sich leider nicht von der heute allgemein verwendeten Bezeichnung für geometrische Isomere.
- Org. Synth. Coll. I* (1941) 119; *Coll. II* (1943) 83, Note 5.
- Alle hier beschriebenen Verbindungen gaben innerhalb der üblichen Fehlergrenzen stimmende Elementaranalysen.
- Palustrin (und Dihydropalustrin) sind am Piperidinring *threo-cis*-konfiguriert. Das synthetisierte Produkt **11** ist noch eine Mischung von *threo-cis*- und *threo-trans*-Verbindung.

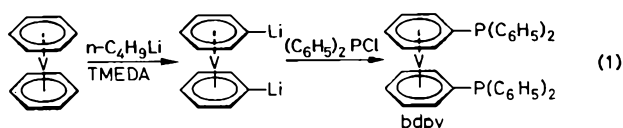
# Metall- $\pi$ -Komplexe von Benzolderivaten<sup>1</sup>

## V: Metallierung und Folgereaktion an Bis(benzol)vanadin(0)\*

### Summary

Bis(benzene)vanadium(0) is metallated by *n*-butyllithium in the presence of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. Consecutive reaction with diphenylchlorophosphine yields bis(diphenylphosphino- $\eta$ -benzene)vanadium(0),  $[(C_6H_5)_2P-\eta-C_6H_5]_2V(0)$  which represents the first derivative of bis(benzene)vanadium(0) to be obtained via a substitution reaction. The compound is characterized by its ESR- and mass-spectra. In contrast to the isoelectronic complex  $\{[(C_6H_5)_2P-\eta-C_6H_5]_2Cr(I)\}^+$ , the neutral vanadium-complex resists solvolytic cleavage of the C( $\eta$ -Ar)-P bond.

Sieht man von dem umfangreichen Tatsachenmaterial auf dem Ferrocen-Gebiet ab, so sind über Ringwasserstoff-Substitution erhältliche Derivate von Sandwich-Komplexen bisher nur durch wenige Arbeiten an Bis(benzol)chrom(0)<sup>2,3</sup> sowie an gemischten Komplexen vom Typ  $C_5H_5MC_7H_7$  (M = Ti, V<sup>4</sup>; Cr<sup>5</sup>) bekanntgeworden. Unser Interesse gilt vor allem paramagnetischen Bis(aren)metall-Komplexen. Somit erschien es wünschenswert, einen Zugang zu Derivaten des Bis(benzol)vanadins(0) zu erschließen, da diese – isoelektronisch mit den entsprechenden Bis(aren)chrom(I)-Kationen – bereits als Neutralkomplexe Paramagnetismus ( $S = \frac{1}{2}$ ) aufweisen. Wir berichten im folgenden über die Metallierung des Bis(benzol)vanadins(0),  $Bz_2V$ , mit *n*-Butyllithium / N, N, N', N' - Tetramethyläthyldiamin (TMEDA) und über die Folgereaktion mit Diphenylchlorphosphin. Das auf diese Weise (Gl. 1) erhaltene Bis(diphenylphosphino- $\eta$ -benzol)vanadin(0), bdpv, ist das erste durch eine Substitutionsreaktion dargestellte Derivat des Bis(benzol)vanadins(0)<sup>6</sup>.



### Experimentelles

Die Darstellung von bdpv hat unter einer Atmosphäre von vorge reinigtem Stickstoff zu erfolgen und gleicht weitgehend derjenigen von Bis(diphenylphosphino- $\eta$ -benzol)chrom(0), bdpv<sup>7</sup>. 5 m Mol (1,04 g) Bis(benzol)vanadin(0)<sup>8</sup> werden in 70 ml absolutem, N<sub>2</sub>-gesättigtem Cyclohexan gelöst und mit 12 m Mol *n*-Butyllithium (7,3 ml einer 1,65 molaren Lösung in Hexan) und 12 m Mol (1,8 ml) TMEDA bei 70° während 2 h umgesetzt. Hierbei scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Zum Reaktionsgemisch werden im Laufe von 30 min bei 0° 13,5 m Mol Diphenylchlorphosphin (2,4 ml, gelöst in 15 ml Cyclohexan) zugetropft. Nach 12stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird über eine G-3-Fritte filtriert. Der Frittenrückstand wird in 70 ml Benzol gelöst und die Lösung nach Einengen auf etwa 40 ml über eine Säule (40 × 5 cm) mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, 0,8% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Unter diesen Bedingungen wandert nur eine rotbraune Zone, die sich mit Benzol eluieren läßt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und 1stündigem Trocknen am Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mm Hg, 120°) hinterbleibt analysenreines bdpv als rotbraunes

Pulver. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan wird die Verbindung in Form violetschwarzer Nadeln erhalten. Ausbeute: 630 mg (22%, bezogen auf eingesetztes  $Bz_2V$ ). Schmelzpunkt (nach vorherigem Sintern): 214 bis 217°. bdpv, gef.: 75,85% C, 5,46% H, 11,0% P, 8,81% V; ber. für  $C_{36}H_{30}P_2V$ : 75,11% C, 5,25% H, 10,76% P, 8,85% V. bdpv löst sich gut in Benzol, dagegen ist seine Löslichkeit in Pentan oder Cyclohexan wesentlich geringer als die der Stammverbindung  $Bz_2V$ . Im Vergleich zu letzterer ist die Luftempfindlichkeit von bdpv deutlich vermindert: während sich Lösungen von  $Bz_2V$  in Benzol bei Luftzutritt augenblicklich unter Abscheidung schwarzer Flocken entfärben, bedarf es hierzu im Fall von bdpv einiger Minuten.

Eine Entscheidung zwischen homo- und heteroannularer Disubstitution kann auf Grund der Massenspektren (70 eV) von bdpv sowie des durch dessen oxidative Spaltung erhältlichen freien Liganden vorgenommen werden. Zusätzlich zum Molekül-Ion ( $m/e = 575$ , relative Intensität 0,16%) und dem als Basis Spitze erscheinenden Liganden-Ion  $(C_6H_5)_3P^+$  ( $m/e = 262$ , 100%) sowie dessen üblichen Fragment-Ionen<sup>9</sup> finden sich im Massenspektrum von bdpv Spitzen für  $C_6H_4[P(C_6H_5)_2]_2^+$  (446, 0,36%),  $(C_6H_5)_3P^+$  (313, 3,2%),  $C_6H_5V^+$  (128, 1,8%) und  $V^+$  (51, 26,8%). Wird bdpv zunächst durch Einwirkung von Luftsauerstoff quantitativ gespalten, so zeigt ein anschließend aufgenommenes Massenspektrum Spitzen für  $C_6H_4[P(C_6H_5)_2]_2^+$  (446, 0,39%) sowie für  $(C_6H_5)_3P^+$  (262, 100%) und dessen charakteristische Bruchstücke.

Aus dem relativen Intensitätsverhältnis  $I(446) : I(262) < 1 : 250$  kann geschlossen werden, daß bdpv ein praktisch ausschließlich heteroannular disubstituiertes Derivat des Bis(benzol)vanadins(0) darstellt. Diese Folgereaktion wird durch die Abwesenheit eines Fragment-Ions  $C_6H_4[P(C_6H_5)_2]_2V^+$  ( $m/e = 497$ ) im Massenspektrum von bdpv bestätigt.

Die in der Abbildung 1 enthaltene Gegenüberstellung der isotropen ESR-Spektren von  $(C_6H_6)_2V$  und  $[(C_6H_5)_2P-\eta-C_6H_5]_2V$  zeigt, daß die Spindichtevertellung in den beiden Komplexen weitgehend identisch ist. So sind die isotropen <sup>51</sup>V-Kopplungskonstanten [ $a(^{51}V) = 63,8 \pm 0,3$  G] innerhalb der Meßgenauigkeit gleich und die  $\langle g \rangle$ -Faktoren variieren nur geringfügig:  $\langle g \rangle$  (bdpv) = 1,9872;  $\langle g \rangle$  ( $Bz_2V$ ) = 1,9860 (Korrektur-Term 2. Ordnung berücksichtigt). Unterschiede zwischen den beiden Spektren bestehen jedoch in der Liganden-Hyperfeinstruktur und in der Variation der Linienbreite als Funktion der Kernspin-Quantenzahl  $m_I(^{51}V)$ . Während im Falle von  $(C_6H_6)_2V$  die Hyperfeinaufspaltung durch 12 äquivalente Ringprotonen ausreichend aufgelöst erscheint [ $a(^1H) = 4,0 \pm 0,1$  G]<sup>10</sup>, bewirken die mit der Einführung zweier  $(C_6H_5)_2P$ -Substituenten einhergehende Symmetrierniedrigung der an V koordinierten aromatischen Liganden und die zu-

\* Eingegangen am 12. November 1974.



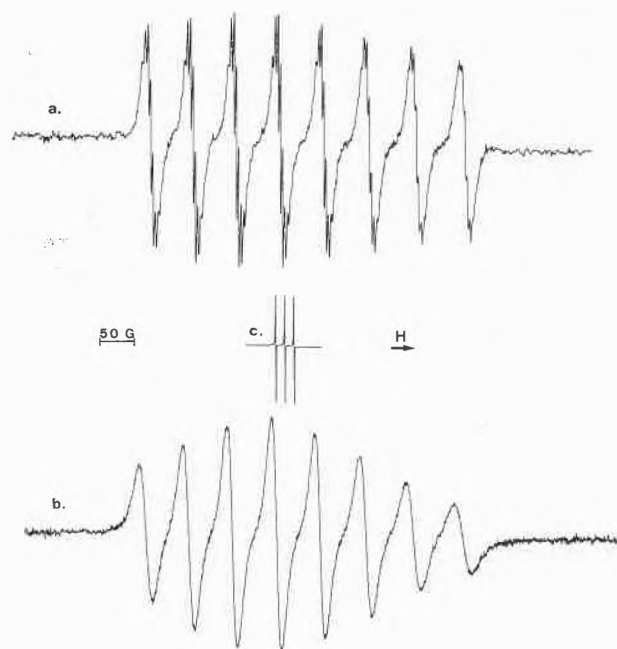


Abb.1. ESR-Spektren der Verbindungen  $(R-\eta-C_6H_5)_2V(0)$ . Lösungsmittel: Toluol, Temperatur:  $+25^\circ$ , Konzentration: etwa  $10^{-4}$  m. a)  $R = H$ . b)  $R = P(C_6H_5)_2$ . c)  $ON(SO_3K)_2$  in  $H_2O$  als externer Standard,  $\langle g \rangle = 2,0056$ ,  $a(^{14}N) = 13,1$  G.

sätzliche Aufspaltung durch 2 äquivalente  $^{31}P$ -Kerne eine Vergrößerung der Zahl der ESR-Linien, die sich durch gegenseitige Überlappung der Auflösung entziehen. Auch die in Abb.1 gezeigte Abhängigkeit der Linienbreite einzelner  $^{51}V$ -Hyperfeinkomponenten von der zugehörigen Quantenzahl  $m_I$  steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Ersatz zweier Ringprotonen durch  $(C_6H_5)_2P$ -Gruppen.

Nach Kivelson<sup>11</sup> gilt für die Linienbreitenvariation ein Ausdruck der allgemeinen Form

$$\frac{1}{T_2} = \pi \sqrt{3} (a_1 + a_2 m_I + a_3 m_I^2),$$

in dem der Faktor  $a_2 = -\tau_c \left[ \frac{14}{45} (A_{||} - A_{\perp}) \Delta \gamma H_0 \right]$  bestimmt, wie stark die Komponenten  $m_{+I}$  und  $m_{-I}$  in ihrer Linienbreite differieren. Nimmt man für die Korrelationszeit der Molekülbewegung die Debye-Gleichung  $\tau_c = (4\pi\eta/3kT)r^3$  an, so wird ersichtlich, daß eine Vergrößerung des mittleren Molekülradius  $r$  – durch Substitution am Molekül – über ein Anwachsen der Korrelationszeit  $\tau_c$  zu einer Steigerung der Linienbreitenvariation führen muß<sup>12</sup>. Die charakteristischen Unterschiede in den Spektren von  $Bz_2V$  und  $bdpv$  gestatten es – ähnlich wie im Falle des entsprechenden Chrom-

Komplexes<sup>7</sup> – die ESR-Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Reaktionen am Liganden von Bis(aren)vanadin(0)-Komplexen einzusetzen. Nachdem Bis(diphenylphosphino- $\eta$ -benzol)chrom(I)-Kation,  $bdpc^+$ , durch THF/5%  $H_2O$  bei  $50^\circ$  glatt dephosphinyliert wird, erschien es interessant, den isoelektronischen Neutralkomplex  $bdpv$  den gleichen Solvolysebedingungen auszusetzen. Hierbei erwies sich  $bdpv$  gegenüber hydrolytischer Spaltung der Bindung  $C(\eta-Ar)-P$  resistent, denn das ESR-Spektrum blieb unverändert, wenn  $bdpv$  in THF/5%  $H_2O$  gelöst, während 2 Wochen bei  $+60^\circ$  aufbewahrt wurde.

Die Reaktivität eines  $\pi$ -koordinierten Benzolderivates scheint somit nicht allein durch die Bindung desselben an ein Übergangsmetall, sondern wesentlich durch die positive Ladung auf dem Zentralmetall beeinflusst zu werden – wahrscheinlich dadurch, daß sie den nukleophilen Angriff von Solvensmolekülen erleichtert<sup>13</sup>.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unter Projekt Nr. 2.477.371 unterstützt. Wir danken der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, für mikroanalytische Arbeiten und der Firma Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, für die Überlassung von  $n$ -Butyllithium.

Ch. Elschenbroich und F. Stohler

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität,  
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel

#### Literatur

4. Mitteilung: Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *Angew. Chem.*, im Druck.
- a) E. O. Fischer und H. Brunner, *Z. Naturforsch. 16b* (1961) 406; b) *Chem. Ber.* 95 (1962) 1999, c) *ibid.* 98 (1965) 175.
- Ch. Elschenbroich, Ref. 1 und frühere Mitteilungen der Reihe.
- C. J. Groenenboom, H. J. de Liefde Meijer und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.* 69 (1974) 235.
- E. O. Fischer und S. Breitschaft, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2905.
- Der Nachweis eines Ringwasserstoff/Alkalimetall-Austausches im Bis(benzol)vanadin(0) gelang bereits Fischer et al., jedoch konnten auf Grund der relativ unübersichtlichen Verhältnisse bei der Metallierung mit  $n$ -Amylnatrium definierte Produkte vorerst nicht erhalten werden. E. O. Fischer und E. Priebe, unveröffentlichte Ergebnisse; E. Priebe, Dissertation, Technische Hochschule München (1963).
- Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *J. Organometal. Chem.* 67 (1974) C51.
- E. O. Fischer und A. Reckziegel, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2204.
- D. E. Bublitz und A. Baker, *J. Organometal. Chem.* 9 (1967) 383.
- K. H. Häusser, *Z. Naturforsch. 16a* (1961) 1190.
- D. Kivelson, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 1094.
- F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe III und G. Maerkl, *Molec. Physics* 28 (1974) 601.
- Vgl. hierzu auch die überaus leicht ablaufende Verseifung der Esterfunktion in  $[(H_3COOC-\eta-C_6H_5)(\eta-C_6H_6)Cr(I)]^+$ , Ref. 2c).

## Contribution à l'étude cristallographique des dérivés du ferrite bicalcique où le fer est substitué par le chrome, le scandium ou l'yttrium \*

### Summary

It is possible to replace certain amounts of the iron (III) in  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  by aluminium (III), scandium (III), chromium (III), gallium (III) and yttrium (III). The lattice constants for these orthorhombic crystals are reported as a function of composition.

L'étude de la substitution progressive du fer dans le ferrite bicalcique par des métaux de transition (le chrome, le scandium ou l'yttrium) trivalents met en évidence trois nouvelles séries d'oxydes mixtes, leurs variations de paramètres et changement de symétrie de la maille cristalline et une distribution des ions métalliques substitués dans le réseau hôte. Dans ce cristal  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  qui est de structure orthorhombique<sup>1</sup> du groupe spatial  $Pnma$ , une moitié du fer ( $\text{Fe}_I$ ) est logée dans les octaèdres  $\text{Fe(III)O}_6$  et l'autre ( $\text{Fe}_{II}$ ) dans des tétraèdres  $\text{Fe(III)O}_4$ . Les sommets des tétraèdres et des octaèdres se joignent et le calcium (entouré de huit oxygènes) s'intercale entre les feuillets de tétraèdres et d'octaèdres.

L'aluminium et le gallium (mais à bien moindre degré l'indium) permettent une substitution<sup>2,3,4</sup> du fer plus poussée comparativement aux métaux de transition. Lorsque les ions ont la couche  $d$  partiellement occupée, il faut tenir compte des perturbations non-sphériques des ions d'oxygènes voisins. Aussi bien dans le modèle électrostatique du champ cristallin que dans le modèle de recouvrement angulaire<sup>5,6</sup> l'effet de l'entourage tétraédrique est ( $-4/9$ ) fois plus fort (de point de vue de séparation énergétique entre les deux et les trois orbitales  $d$ ) que celui de l'entourage octaédrique. Cette influence constitue une contribution majeure à la sélectivité des sites octaédriques et tétraédriques des spinelles<sup>7</sup> pour certains ions  $3d$ .

Les paramètres cristallographiques et les valeurs du taux de substitution  $x$  dans  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_5$  sont donnés dans le Tableau 1. Les rayons ioniques sont plus grands pour  $M = \text{Sc}$  (0.73 Å) et  $\text{Y}$  (0.89 Å) que pour  $\text{Fe}$  (0.64 Å) et marginalement plus petit pour  $M = \text{Cr}$  (0.63 Å). Dans la série  $M = \text{Cr}$ , les trois paramètres passent par une valeur minimale pour  $x = 0.15$ , et le volume  $V$  de

la maille varie d'une façon parabolique. En ce qui concerne les séries  $M = \text{Sc}$  et  $\text{Y}$  extrêmement restreintes, il ne semble pas possible de mettre en évidence une loi générale en fonction du rayon ionique. Le système  $3d^3(S = 3/2)$  est caractérisé par un rapport  $(3 \cdot 0.4) / [(2 \cdot 4) / 15 - 8 / 45] = 1.200 / 0.3556$  entre la stabilisation par le champ des ligandes des sites octaédriques et tétraédriques avec les mêmes ligandes aux mêmes distances de l'ion central, ce qui pourrait expliquer l'occupation des sites octaédriques seuls pour  $M = \text{Cr}$ . Cette conclusion est en accord avec les résultats récents<sup>8</sup> aussi bien quand au taux de substitution que pour la distribution du chrome obtenus par l'effet Mössbauer.

La symétrie de la maille primitivement  $Pnma$  change en  $Imma$  dès les plus faibles valeurs de  $x$  dans les cas de  $M = \text{Cr}$  et  $\text{Y}$ , alors que dans le cas<sup>4</sup>  $M = \text{Al}$ , la symétrie  $Pnma$  évolue plus lentement vers  $Imma$ . Le changement de symétrie est déduit d'une étude des extinctions systématiques des réflexions  $h + k + l = 2n + 1$  étant du aux légers déplacements d'atomes en position spéciale dans le groupe  $Imma$ .

Milica Conkic et Christian Klixbüll Jørgensen

Département de Chimie minérale et analytique  
Université de Genève  
CH-1211 Genève 4

### Bibliographie

- 1 E. F. Bertaut, P. Blum et A. Sagnières, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 149.
- 2 D. K. Smith, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 1156.
- 3 M. Conkic, *C. R. Acad. Sci. (Paris) B* 270 (1970) 1684.
- 4 M. Conkic, *C. R. Acad. Sci. (Paris) B* 278 (1974) 1091.
- 5 C. K. Jørgensen, *J. Physique* 26 (1965) 825.
- 6 C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
- 7 J. D. Dunitz et L. E. Orgel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 2 (1960) 1.
- 8 J. C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. (Paris) C* 277 (1973) 647.

Tableau 1. Variations de paramètres (en Å) et volume de la maille (Å<sup>3</sup>) des composés  $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$  pour  $M = \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Y}$

$x$		$a$	$b$	$c$	$V$
0.00		5.428	14.760	5.600	448.66
0.02	Cr, Sc, Y	5.420, 5.433, 5.421	14.745, 14.741, 14.787	5.593, 5.597, 5.617	447.0, 448.3, 450.3
0.05	Cr, Sc, Y	5.409, 5.439, 5.464	14.705, 14.691, 14.825	5.583, 5.593, 5.607	444.1, 446.9, 454.2
0.075	Cr, Sc, Y	5.407, 5.439, 5.450	14.693, 14.733, 14.818	5.580, 5.593, 5.607	443.3, 448.2, 452.8
0.10	Cr, -, Y	5.405, -, 5.447	14.681, -, 14.807	5.578, -, 5.607	442.6, -, 452.3
0.15	Cr, -, -	5.404	14.662	5.569	441.3
0.20	Cr, -, -	5.415	14.701	5.578	444.0
0.25	Cr, -, -	5.417	14.713	5.579	444.6

\* Reçu le 16 novembre 1974.