

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Phosphoranalogue von Aminosäuren und Peptiden: Phosphon- und Phosphinanalogue von Cycloleucin *

Józef Oleksyszyn und Mirosław Soroka

Institut für Organische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wrocław, Polen

Janusz Rachoń **

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Gdańsk, Polen

Abstract

Three synthesis methods of phosphorus analogues of cycloleucine based upon a modification of the *Kabačnik-Medwed* method are described: Cyclopentanone ketazine reaction with dimethylphosphite or methylphosphinate and condensation of benzylurethane with phosphorus component $R-PCl_2$.

Cycloleucin, 1-Aminocyclopentancarbonsäure, ist eine synthetische Aminosäure mit starker Antitumorwirksamkeit [2–5]. Seit 1960 wurde diese Verbindung in

verschiedenen Forschungsgruppen klinisch untersucht und in einigen Fällen zur Geschwulstbehandlung verwendet. Die Anwendbarkeit von Cycloleucin als Chemotherapeuticum ist jedoch durch die hohe Toxizität dieser Verbindung begrenzt.

Die biologischen Eigenschaften der Aminophosphon- und Aminophosphinsäuren und gewisser ihrer Peptid-Analogen wurden im Laufe der letzten Jahre erforscht; dabei wurde ihre geringe Toxizität gegenüber höheren Organismen erkannt [6].

Wir versuchten deshalb, die bisher in der Literatur unbekannte 1-Aminocyclopentanphosphonsäure **2a** und die 1-Aminocyclopentanmethylphosphinsäure **2b** – zwei Phosphoranalogue von Cycloleucin darzustellen. Wir haben versucht, eine Synthese dieser Aminosäuren

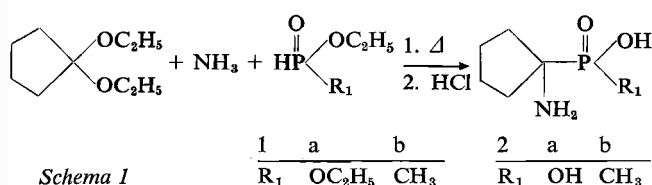
Eingegangen am 7. Februar 1978.

* 2. Mitteilung über Phosphoranalogue von Aminosäuren und Peptiden. 1. Mitteilung [1].

** Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej, Majakowskiego 11/12, PL-80 952 Gdańsk, Polen.

nach dem Kabačnik-Medwed-Verfahren [7] durchzuführen. Durch Kondensation von Diäthylphosphit **1a** bzw. Methanphosphonigsäure-monoäthylester **1b** mit Ammoniak und Cyclopentanon lassen sich die gewünschten Aminosäuren nicht erhalten. Wir erhielten statt dessen als Hauptprodukt ein Polymeres. Der Ersatz des Ammoniaks durch Benzylamin beeinflusste die Ausbeute an Aminosäuren nicht. Demgegenüber scheint die Verwendung von Cyclopentanon-diäthylketal anstelle von Cyclopentanon im Kabačnik-Medwed-Verfahren günstig zu sein (Methode A). Die gewünschten Aminosäuren **2a** und **2b** lassen sich in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit isolieren.

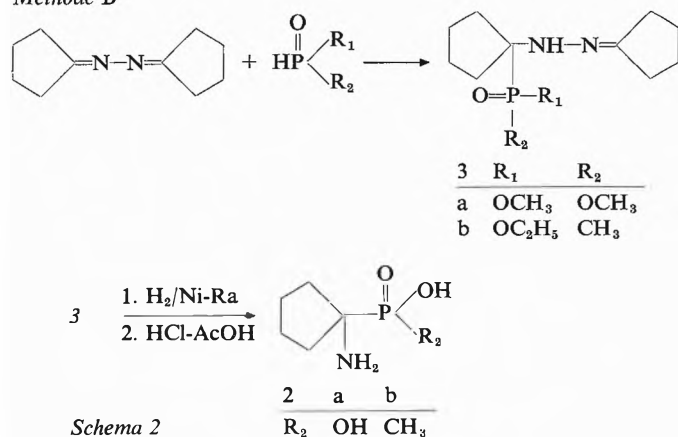
Methode A



Schema 1

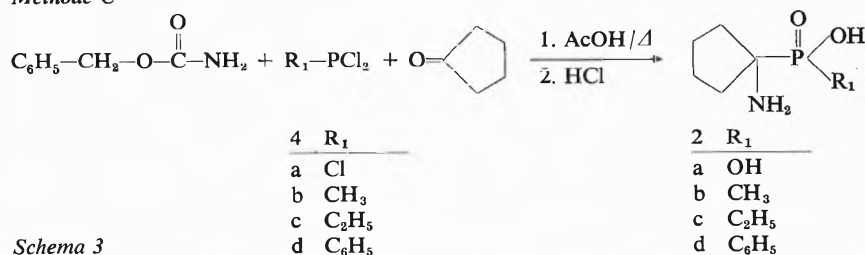
In Anlehnung an unsere früheren Versuche [8,9] haben wir auch hier an Cyclopentanonketazin Dimethylphosphit, bzw. Metanphosphonigsäure-monoäthylester angelagert, wobei die Monoadditionsprodukte **3** in guten Ausbeuten isoliert werden konnten (Methode B). Die Hydrogenolyse von **3** mit Raney-Nickel als Katalysator lieferte die gesuchten Aminosäureester. Diese wurden dünnschichtchromatographisch identifiziert und ohne weitere Reinigung zu den freien Aminosäuren **2** hydrolysiert.

Methode B



Schema 2

Methode C



Schema 3

Wir haben noch eine weitere Synthese der Phosphon- und Phosphinanalogen von Cycloleucin gefunden (Methode C). Dabei gingen wir von dem leicht zugänglichen Benzylurethan, Cyclopentanon und den Phosphorkomponenten **4** aus. Die gewünschten Aminosäuren **2** lassen sich im Eintopfverfahren darstellen.

Die Verbindungen der Formel **2** werden zur Zeit biologisch untersucht. Über Ergebnisse werden wir später berichten.

Beschreibung der Versuche

Die H-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-Spektrographen (INM-PS-100) im angegebenen Lösungsmittel mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind auf einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt und nicht korrigiert.

Methode A:

1-Aminocyclopentanphosphonsäure **2a**.

Ein Gemisch aus 0,05 mol Cyclopentanon-diäthylketal, 0,055 mol Diäthylphosphit und 5 ml flüss. NH₃ wurde 24 Std. lang bei 100–120°C im Autoklaven erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingedampft, der ölige Rückstand mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und 6 Std. zum Sieden erwärmt. Die Lösung wurde wiederholt im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 25 ml H₂O aufgenommen und die Lösung zur Vortrennung auf eine Austauschersäule gegeben (Dowex 50 X-8 H⁺-Form). Die saure Fraktion wurde mit H₂O ausgewaschen. Anschliessend wurde die Aminosäure mit H₂O eluiert. Die Aminosäure enthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Produkt wurde durch Ausfällen aus wässriger Lösung mit Alkohol gereinigt.

Ausb. 40 % farblose Kristalle, Smp. 268–272°C (Zerz.).

C₅H₁₂NO₃P (165,12)

N: gef. 8,92 %, ber. 8,48 %.

C: gef. 36,12 %, ber. 36,37 %.

H: gef. 7,51 %, ber. 7,27 %.

H-NMR (TFA) δ:

1,92–2,50 m (8 H, C₅H₉); 6,75–7,38 m (3 H, NH₃⁺).

1-Aminocyclopentan-methyl-phosphinsäure **2b**.

Analog wie **2a** liess sich die 1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure **2b** aus 0,05 mol Cyclopentanon-diäthylketal, 0,055 mol Methanphosphonigsäure-monoäthylester und 5 ml flüss. NH₃ erhalten. Das Produkt wurde aus dem Ionenaustauscher mit wäss. Ammoniak eluiert.

Ausb. 15 %, Smp. 212–216°C (Zerz.).

C₆H₁₄NO₂P (163,16)

N: gef. 8,85 %, ber. 8,59 %.

C: gef. 43,95 %, ber. 44,17 %.

H: gef. 8,35 %, ber. 8,58 %.

H-NMR/TFA/δ:

1,7 d (J_{POCH} = 14 Hz; 3 H; CH₃); 1,85–2,45 m (8 H, C₅H₈); 7,25 s (3 H, NH₃⁺).

Methode B:

1-N-Cyclopentyliden-hydrazino-cyclopentanphosphonsäure-dimethylester **3a**.

Ein Gemisch aus 0,1 mol (16,4 g) Cyclopentanonketazin und 0,1 mol (11 g) Dimethylphosphit wurde 2 Std. auf 60–80°C erhitzt. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur kristallisierte das Öl. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 65 % farblose Kristalle, Smp. 116–117°C.

$C_{12}H_{23}N_2O_3P$ (274,3)

N: gef. 9,98 %, ber. 10,22 %.

C: gef. 52,71 %, ber. 52,57 %.

H: gef. 8,05 %, ber. 8,45 %.

H-NMR (CCl_4) δ :

1,5–2,25 m ($16H, C_5H_8, C_5H_8$); 3,63 d ($J = 12\text{ Hz}, 6H, 2 \times OCH_3$); 4,45 s (1H; NH).

1-Aminocyclopentanphosphonsäure 2a.

0,025 mol (6,9 g) 3a wurde in 100 ml Äthanol-Wasser (1:1) gelöst, mit 18 g Raney-Nickel versetzt und 30 Min. bei 90–110°C und 25–30 Atm. mit Wasserstoff in einem Autoklaven hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit Alkohol und H_2O ausgewaschen, das Filtrat mit konz. Salzsäure versetzt und im Vakuum zur öligen Konsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde mit 100 ml Essigsäure und 100 ml konz. Salzsäure versetzt und 30 Min. zum Sieden erwärmt. Die Lösung wurde wiederholt unter Zusatz von H_2O und zum Schluss von Alkohol eingedampft. Die alkoholische Lösung wurde mit 2 ml Propylenoxid versetzt und die ausgeschiedene Aminophosphonsäure abgesaugt. Das Produkt wurde durch Ausfällen aus wäss. Lösung mit Alkohol gereinigt.

Ausb. 68 %, Smp. 269–272°C.

1-N-cyclopentyliden-hydrazino-cyclopentan-methyl-phosphinsäure-äthylester 3b.

Ein Gemisch aus 0,05 mol (8,2 g) frisch destilliertem Cyclopentanonketazin und 0,05 mol (5,4 g) Methanphosphonigsäure-mono-äthylester, wurde 2 Std. lang in einer Argon-Atmosphäre bei 80–100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde einige Tage bei 20°C bis zur völligen Kristallisation stehen gelassen. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 9,8 g (72 %), Smp. 82–84°C.

$C_{13}H_{25}N_2O_2P$ (272,33)

N: gef. 10,32 %, ber. 10,29 %.

C: gef. 57,12 %, ber. 57,33 %.

H: gef. 9,52 %, ber. 9,25 %.

H-NMR (CCl_4) δ :

1,12–1,50 m ($3H, CH_3-P$); 1,55–2,32 m ($19H, 2 \times C_5H_8, C-CH_3$); 3,75–4,25 m ($2H, CH_2O$); 4,63 s (1H, NH).

1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure 2b*.

Analog 2a wie 3a liess sich die 1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure 2b aus 0,01 M (2,7 g) 3b erhalten. Das Hydrolysat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 25 ml H_2O aufgenommen und die Lösung zur Vortrennung auf eine Austauschersäule gegeben (Dowex 50 X-8, H^+ -Form). Die saure Fraktion wurde mit H_2O ausgewaschen. Anschliessend wurde mit wäss. NH_3 die Aminosäure eluiert. Die Aminosäure enthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert.

Ausb. 1,2 g (73 %), Smp. 214–218°C (Zerz.).

$C_6H_{14}NO_2P$ (163,16)

N: gef. 8,74 %, ber. 8,59 %.

C: gef. 43,96 %, ber. 44,17 %.

H: gef. 8,42 %, ber. 8,65 %.

Methode C:

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

In eine Lösung bzw. Suspension von 0,05 mol (7,65 g) Benzylurethan, und 0,05 mol $R-PCl_2$ ($R: -Cl, -CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5$) in 10 ml Essigsäure wurde unter Rühren innerhalb von 15 Min. 0,075 mol (6,3 g) Cyclopentanon eingetropft. Das Gemisch wurde dann 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 40 ml 4N Salzsäure versetzt und während einiger Stunden erwärmt. Nach Zufügen von 20 ml Benzol wurde die organische Phase abgetrennt und die wäss. Phase im Vakuum eingedampft. Die freien Aminosäuren wurden mit Propylenoxid nach B mittels Ionenaustauscher isoliert.

1-Aminocyclopentanphosphonsäure 2a*.

Ausb. 45 %, Smp. 270–274°C.

1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure 2b*.

Ausb. 50 %, Smp. 212–216°C.

1-Aminocyclopentan-äthylphosphinsäure 2c.

Ausb. 40 %, Smp. 148–150°C.

$C_7H_{16}NO_2P$ (177,19)

N: gef. 8,22 %, ber. 7,91 %.

C: gef. 47,21 %, ber. 47,45 %.

H: gef. 9,29 %, ber. 9,10 %.

H-NMR (TFA) δ :

1,22 dt ($J_{H-H} = 7,5\text{ Hz}, J_{PCH} = 18\text{ Hz}, 3H, CH_3$); 1,75–2,40 m ($10H, C_5H_8, CH_2-P$); 7,25 s ($3H, NH_3^+$).

1-Aminocyclopentan-phenylphosphinsäure 2d.

Ausb. 50 %, Smp. 228–230°C.

$C_{11}H_{18}NO_2P$ (225,21)

N: gef. 6,21 %, ber. 6,22 %.

C: gef. 58,75 %, ber. 58,66 %.

H: gef. 7,40 %, ber. 7,16 %.

H-NMR (TFA) δ :

1,25–2,50 m ($8H, C_5H_8$); 7,10–7,90 m ($5H, C_6H_5$); 7,15 s ($3H, NH_3^+$).

Herrn Prof. Dr. P. Mastalerz und Doz. Dr. Ing. C. Wasielewski danken wir herzlich für Ihre Anregungen und kritischen Bemerkungen.

* Die gefundenen C-, H-, N-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein. Die gefundenen H-NMR-Spektren entsprechen der Struktur der angeführten Verbindungen.

Literatur

- 1 J. Rachoń und M. Hoffmann: Pol. J. Chem. 52 (1978) 1103.
- 2 T. A. Connors, L. A. Elson und W. C. J. Ross: Biochem. Pharmacol. 1 (1958) 239.
- 3 R. B. Ross, C. J. Noll, W. C. J. Ross, M. V. Nadkarni, B. H. Morrison und H. W. Bond: J. Med. Pharm. Chem. 3 (1961) 1.
- 4 L. Berlinguet, N. Begin und N. K. Sarkar: Nature 194 (1962) 1082.
- 5 L. J. Machlin, R. S. Gordon und F. Puchal: Nature 198 (1963) 87.
- 6 K. Prajer und J. Rachoń: Z. Chem. 15 (1975) 209.
- 7 M. J. Kabaňnik und T. J. Medwed: Dokl. Akad. Nauk UdSSR 84 (1952) 717.
- 8 J. Rachoń und C. Wasielewski: Roczniki Chem. 50 (1976) 477.
- 9 M. Hoffmann, C. Wasielewski und J. Rachoń: Chimia 30 (1976) 187.

Stereospezifische Synthese eines 3-Phenyl-isochroman-1-ons*

Wolfgang Wiegerebe** und Silvia Prior

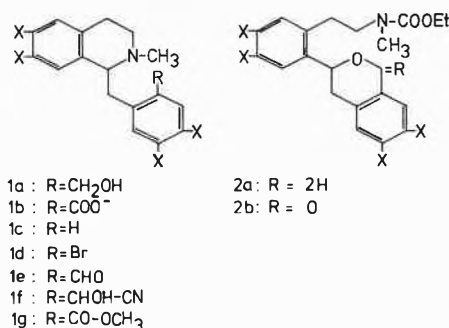
Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie I, Universität Regensburg

Abstract

A (-)-3-phenyl-isochroman-1-one is synthesized by ethyl chloroformate – treatment of (+)-laudanosine-2'-carboxylic acid, obtained from (-)-laudanosine via its (-)-2'-bromo-derivative.

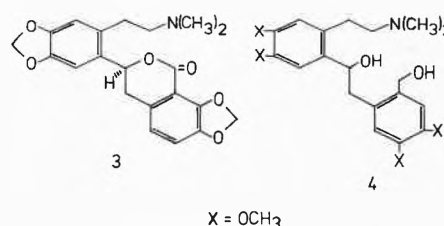
Die Umsetzung von 1-(2'- α -Hydroxyalkyl-benzyl)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (z.B. **1a**) zu 3-Phenyl-isochromanen (z.B. **2a**), bei der die alkoholische Gruppe als Nucleophil reagiert, ist bekannt [1, 2]. Wird dieses Nucleophil durch das Carboxylat-Ion ersetzt, so erhält man aus 1-Benzyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-2'-carbonsäuren (z.B. **1b**) 3-Phenylisochroman-1-one (z.B. **2b**), zu denen das Alkaloid Peshawarine (**3**) gehört:

Laudanosin (**1c**), dessen (-)-Enantiomer durch partielle Racemattrennung [3] angereichert worden war ($[\alpha]_D^{20} = -37^\circ$ in CHCl_3), wurde analog Cava et al. [4, 5] über (-)-2'-Bromlaudanosin (**1d**) zu (+)-Laudanosin-2'-carbonsäure (**1b**) umgesetzt. Umsetzung mit Chlorameisensäureäthylester (CAE) unter den für **1a** beschriebenen Bedingungen [1] führt zu (-)-**2b**, dessen Konstitution durch Vergleich mit ($\pm$)-**2b** gesichert wurde. Die Synthese von ($\pm$)-**2b** geht von ($\pm$)-2'-Hydroxymethyl-laudanosin (**1a**) [6] aus, das mit MnO_2 in CH_2Cl_2 zum entsprechenden Aldehyd **1e** und als dessen Cyanhydrin **1f** mit MnO_2 in Methanol [7] zu ($\pm$)-Laudanosin-2'-carbonsäuremethylester (**1g**) dehydriert wurde. Alkalische Verseifung zu ($\pm$)-**1b** und dessen Reaktion mit CAE liefert ($\pm$)-**2b**. Da ($\pm$)-**1a** in seine Enantiomeren gespalten [6] und die abs. Konfiguration von (+)-**1a** geklärt wurde [8], eröffnet diese Sequenz eine weitere stereospezifische Synthese von **2b**.



Die Reduktion von (-)-**2b** mit LiAlH_4 führt zum Diol (+)-**4**.

Shamma et al. [9–11] haben kürzlich Überlegungen zur Biosynthese des Peshawarines (**3**) und ähnlicher Verbindungen veröffentlicht, die sie als Secoberbine be-



zeichnen. Die hier beschriebene Reaktionsfolge entspricht der dort vertretenen Hypothese und wäre, falls diese zutrifft, als biomimetische Synthese zu bezeichnen.

Physikalisch-chemische Daten:

($\pm$)-2'-Formyl-laudanosin (**1e**):

Schmp. 120°C

IR (KBr): $1690 (\text{C=O}), 1675 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$ (Doppelbande).

UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ): 313 (3,78), 282 (4,07) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,87 (s, 1H, CHO), 7,32 (s, 1H, arom.), 6,47 (s, 1H, arom.), 6,37 (s, 1H, arom.), 6,20 (s, 1H, arom.), 3,90 (s, 3H, OCH_3), 3,81 (s, 3H, OCH_3), 3,76 (s, 3H, OCH_3), 3,67 (s, 3H, OCH_3), 4,00–2,15 (m, 7H, $3 \times \text{CH}_2, >\text{CH}-$), 2,48 (s, 3H, N-CH_3).

($\pm$)-Laudanosin-2'-carbonsäuremethylester (**1g**)

Schmp. 130°C

IR (KBr): $1715 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,45 (s, 1H, arom.), 6,53 (s, 1H, arom.), 6,42 (s, 1H, arom.), 6,05 (s, 1H, arom.), 3,92 (s, 3H, OCH_3), 3,85 (s, 6H, $2 \times \text{OCH}_3$), 3,75 (s, 3H, OCH_3), 3,57 (s, 3H, OCH_3), 3,80–2,60 (m, 7H, $3 \times -\text{CH}_2-, >\text{CH}-$), 2,52 (s, 3H, NCH_3) [5].

($\pm$)-**2b**:

Schmp. 160°C

IR (KBr): $1695 (\text{C=O}), 1685 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$

UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ): 300 sh (3,78), 289 (3,91), 268 (4,06), 228 (4,54), 209 (4,65) nm.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,61 (s, 1H, arom.), 7,12 (s, 1H, arom.), 6,75 (s, 1H, arom.), 6,67 (s, 1H, arom.), 5,77 (dd, 1H, $J = 12/4 \text{ Hz}$, $>\text{CH-O}$), 3,95 (s, 3H, OCH_3), 3,93 (s, 3H, OCH_3), 3,90 (s, 6H, $2 \times \text{OCH}_3$), 3,69–2,67 (m, 6H, $3 \times -\text{CH}_2-$), 1,41–0,75 (breites Signal, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 473 (21%, M^+), 370 [100%, $\text{M}^+-(\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)]$, 339 (22%, $370-\text{OCH}_3$), 278 (45%).

OH

(-)-**2b**

Schmp. = $159-160^\circ\text{C}$

$[\alpha]_D^{20} = -32^\circ (\text{CHCl}_3)$

Literatur

- W. Wiegerebe: Arch. Pharmaz. (Weinheim) 301 (1968) 672.
- E. v. Angerer und W. Wiegerebe: ibidem im Druck.
- A. Pictet und B. Athanasescu: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33 (1900) 2346.
- M. P. Cava und A. Afzali: J. Org. Chem. 40 (1975) 1553.
- P. Wiriyachitra und M. P. Cava: J. Org. Chem. 42 (1977) 2274.
- W. Wiegerebe, H. Reinhart und J. Fricke: Pharm. Acta Helvetica 48 (1973) 420.

* Eingegangen am 22. Mai 1978

** Prof. Dr. W. Wiegerebe, Fachbereich Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg 2

- 7 E. J. Corey, N. W. Gilman und B. E. Ganem: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5616.
- 8 H. M. Stephan, G. Langer und W. Wiegerebe: Pharm. Acta Helvetiae 51 (1976) 164.
- 9 M. Shamma, A. S. Rothenberg, G. S. Jayatilake und S. F. Hussain: Heterocycles 5 (1976) 41.
- 10 M. Shamma, A. S. Rothenberg und S. F. Hussain: Heterocycles 6 (1977) 707.
- 11 M. Shamma, A. S. Rothenberg und G. S. Jayatilake: Tetrahedron 34 (1978) 635.

Über ϵ -Mangandioxid*

Pieter M. de Wolff, Jan W. Visser

Technische Hogeschool Delft, Laboratorium voor Technische Natuurkunde, Lorentzweg 1, Delft 8

Rudolf Giovanoli** und Rudolf Brütsch

Laboratorium für Elektronenmikroskopie,

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Abstract

Authors have investigated electrolytically deposited massive MnO_2 . Its main constituent is ϵ - MnO_2 , with the hexagonal unit cell $a_0 = 2,80 \text{ \AA}$ and $c_0 = 4,45 \text{ \AA}$. Positions and intensities of arcs on the fiber- and powder patterns are in accordance with the structure as described in the literature, viz. a hexagonal close packing of O^{2-} ions with Mn^{4+} distributed statistically over 50 % of the octahedral interstices; space group $C6/mmc-D_{6h}^{14}$. A diffuse equatorial reflection, which yields a very broad line $d = 4,22 \text{ \AA}$ in the powder pattern, can be interpreted as the consequence of partial order in the Mn-distribution, viz. a strong anticorrelation between the occupation chances of the centres of octahedra sharing faces.

In the oriented aggregates deposited along the field and concentration gradients, the crystals occur as laths extended along an a -axis, so that there is a sharp texture with a as the texture axis. The smallest crystal dimension is along c .

1. Einleitung

Preisler und Freund haben 1975 und 1976 über eine dichte (massige statt pulverige) Ausbildungsform des elektrolytisch abgeschiedenen MnO_2 berichtet [1,2]. Die kompakte Ausbildung erlaubte eine bessere Dichtebestimmung als das sonst übliche, äusserst feinteilige und wasserhaltige Produkt ($D_{\text{gem}} = 4 \text{ g/cm}^3$). Auch Halbleitereigenschaften wurden beschrieben. Diese sind wichtig, weil MnO_2 grosstechnisch für die Leclanché-Trockenbatterie Verwendung findet.

2. Experimentelles

Aus dem kompakten MnO_2 wurden Stücke bekannter makroskopischer Orientierung herauspräpariert und auf einem Zählrohr-Goniometer in drei verschiedenen, definierten Richtungen im Rückstrahlverfahren mit FeK_α -Strahlung geröntgt. Ferner dienten Aufnahmen mit Eisen- sowie Molybdänstrahlung auf einer Zylinder-Kamera bei stillstehendem Präparat zur Aufklärung der Textur. Die Guinier-de Wolff-Kamera von Nonius, Typ I, lieferte Übersichtsdiagramme im Durchstrahlungsbereich bis $\Theta = 45^\circ$. Vermittelt Raster-Elektronenmikroskopie konnten Spaltflächen des kompakten Materials beobachtet werden. Schliesslich diente die Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie zur morphologischen Charakterisierung des Materials und zum Sichtbarmachen der tatsächlichen, sehr kleinen Kristallite.

* Eingegangen am 24. Mai 1978

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. R. Giovanoli, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

3. Ergebnisse

Die in Abb. 1 wiedergegebenen Bruchflächen des MnO_2 zeigen die Vorzugsorientierung entlang dem Gradienten des elektrischen Felds bzw. entlang dem Konzentrationsgradienten. Die Orientierung ist übrigens nicht ganz vollkommen: Stellenweise auftretende Störungen geben Anlass zum fächerförmigen Weiterwachsen.

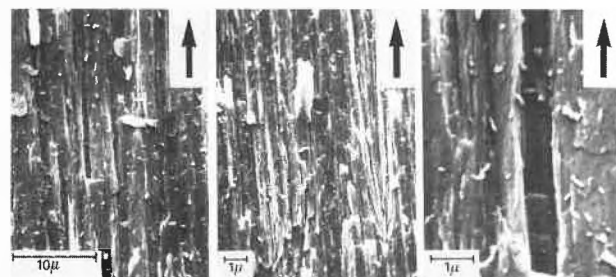


Abb. 1: Elektrolytisch gefälltes, kompaktes MnO_2 . Ansicht von Bruchflächen. Aufnahme mit dem Raster-Elektronenmikroskop. Pfeil: Wachstumsrichtung.

Abb. 1b und 1c deuten, bei stärkerer Vergrösserung, die Abmessungen und Formen der tatsächlichen Kristallite an. Das Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop bestätigt den blättrigen Habitus und die extrem kleinen Abmessungen (Abb. 2).

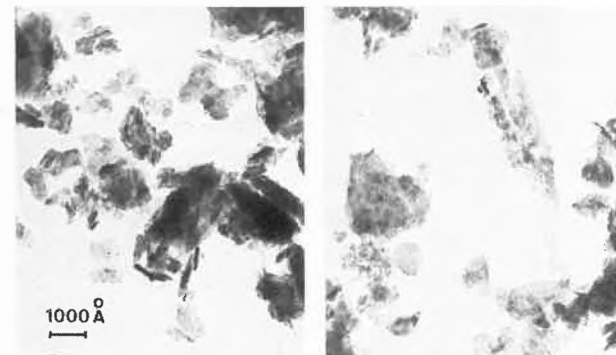


Abb. 2: Das Produkt von Abb. 1 bei sehr starker Vergrösserung im Durchstrahlungsmikroskop.

Die von F. Freund erhaltene d-Wert-Liste und die Texturaufnahmen auf der Zylinder-Kamera (Abb. 3) lassen

sich mit folgender Elementarzelle indizieren:

$a_0 = 2,80 \text{ \AA}$ (Lit.: $2,786 \text{ \AA}$) Raumgruppe $C6/mmc-D_{6h}^4$

$c_0 = 4,45 \text{ \AA}$ (Lit.: $4,412 \text{ \AA}$) (hexagonal)

$z = 1$; $D_{\text{ber}} = 4,8 \text{ g/cm}^3$ ($D_{\text{gem}} = 4 \text{ g/cm}^3$)

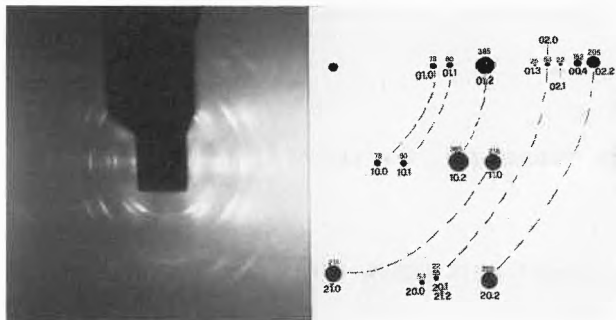


Abb. 3: Aufnahme eines Stücks der Substanz von Abb. 1 mittels Molybdänstrahlung in einer Zylinder-Kamera. Stillstehendes Präparat. Texturachse: $[10.0]$. Neben der Röntgenaufnahme eine schematische Indizierung eines Quadranten. Über den Reflexen ist F^2/p angegeben, ein für die Reflexintensität unter diesen Bedingungen massgeblicher Ausdruck. F ist der Strukturfaktor; p ist ein für diesen Fall geltender Multiplizitätsfaktor: $p = 1$ für $l = 0$, sonst $p = 2$.

Die von Freund [1] angegebene Indizierung beruht demnach auf einer orthohexagonalen Pseudozelle, die wie folgt mit der hexagonalen zusammenhängt:

$$a_{0, \text{Freund}} = 4,85 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 2,80 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot c_{0, \text{Freund}}$$

Die Reflexe 200 und 101 von $F. \text{Freund}$ werden zu 10.0_{hex} . Die c -Achse von $F. \text{Freund}$ wird zu a_{hex} . Die a -Achse von $F. \text{Freund}$ wird zu $[11.0]_{\text{hex}}$. Die b -Achse von $F. \text{Freund}$ wird zu $2 \cdot c_{\text{hex}}$. Die Texturachse ist a_{hex} .

4. Diskussion

Alle Befunde stimmen mit den für $\epsilon\text{-MnO}_2$ bekannten Angaben überein [5–7]. Diese Modifikation kann strukturell wie folgt beschrieben werden: In einer hexagonalen dichten Packung von O^{2-} sind die Oktaederplätze statistisch verteilt zu 50 % durch Mn^{4+} besetzt. Regelmässige Verteilung von 50 % der Kationen über diese Plätze findet man u. a. im C6-Typ (z. B. $\text{Mn}[\text{OH}]_2$) und in Ramsdellit. Beim C6-Typ sind ganze Oktaederschichten senkrecht zu c_{hex} abwechselnd mit Mn^{2+} gefüllt und leer. Beim Ramsdellit findet man innerhalb einer solchen Schicht Bänder von zwei Oktaedern Breite, die abwechselnd gefüllt und leer sind. In Richtung von c_{hex} wechseln noch immer volle und leere Oktaeder einander ab. Das letztere gilt auch noch streng beim $\gamma\text{-MnO}_2$, während hier in der Schichtebene statt Bänder auch Ketten vorkommen (Abb. 4).

Die strenge Abwechslung von vollen und leeren Oktaedern in der c_{hex} -Richtung wird dadurch erklärt, dass entsprechende Nachbaroktaeder eine Seitenfläche teilen statt – wie alle anderen Nachbarn – eine Kante. Wären beide gefüllt, so würde sich ein unwahrscheinlich kleiner Mn-Mn-Abstand ergeben.

Diese Betrachtung lässt vermuten, dass auch in $\epsilon\text{-MnO}_2$

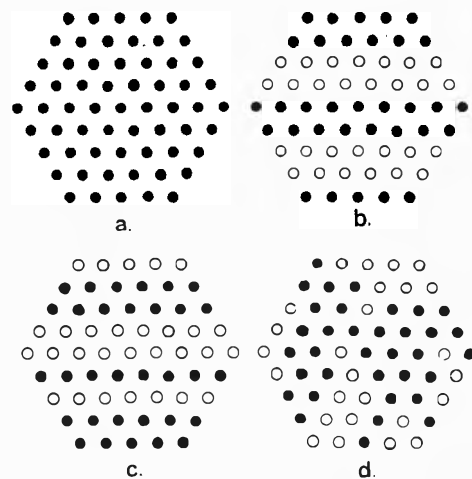


Abb. 4: Mittelpunkte der Oktaederlücken in einer hexagonal dichtesten Packung, projiziert entlang der hexagonalen Achse dieser Packung, so dass immer zwei Mittelpunkte mit $z = 1/4$ bzw. $z = 3/4$ zusammenfallen.

● : mit Mn besetzt für $z = 1/4$, leer für $z = 3/4$
○ : mit Mn besetzt für $z = 3/4$, leer für $z = 1/4$

- a) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, C6-Typ
- b) Ramsdellit
- c) $\gamma\text{-MnO}_2$
- d) $\epsilon\text{-MnO}_2$

ein hoher Grad von Ordnung in der c_{hex} -Richtung vorherrscht. Eine Kette von Oktaedern entlang c_{hex} soll wieder streng alternierend gefüllt sein mit der Periode $c_{\text{hex}} = 4,45 \text{ \AA}$. Im Mn-Gerüst hat die entsprechende Kette also ganz gefüllte Positionen in diesem Abstand, statt halb gefüllte Position im halben Abstand wie bei völligem Chaos; nur die Anordnung in der Schicht ist regellos (Abb. 4d).

Eine klare Andeutung für eine solche teilweise Ordnung finden wir im diffusen Äquator-Reflex bei ca. $4,22 \text{ \AA}$. Es handelt sich gar nicht um eine Debye-Scherrer-Linie, sondern um ein diffuses Gebilde im reziproken Raum. Wie das genau aussieht, könnte man mit Einkristall-Aufnahmen feststellen. Obwohl solche Aufnahmen nicht vorliegen, so kann man doch aus der Texturaufnahme eine gute Übereinstimmung ersehen mit dem obigen Modell von $\epsilon\text{-MnO}_2$.

- dieses Modell erzeugt im reziproken Raum diffuse Ebenen $l = 1, 3, 5, \dots$, von denen die erste, $l = 1$, in Betracht kommt als Erklärung für « $d = 4,22$ »;
- auf der Faser-Aufnahme gibt diese Ebene Anlass zu einem Strich mit nur schwacher Krümmung, wie auch wahrgenommen;
- das Profil dieses Faser-Reflexes auf dem Äquator wäre asymmetrisch, mit dem Schwerpunkt bei einem d -Wert etwas unterhalb $4,45 \text{ \AA}$. Diese letzte Aussage stimmt mit dem gefundenen « $d = 4,22 \text{ \AA}$ » überein;
- Die Asymmetrie wird nicht wahrgenommen; jedoch kann man aus den normalen Reflexen schliessen, dass die Abmessung der Kristalle in der c -Richtung so klein ist, dass die daraus folgende zusätzliche Verbreiterung solche Einzelheiten des Profils unsichtbar

- macht. (Man beachte z.B. die stark zunehmende Breite der Reflex 10. l mit zunehmendem l , wie auch die starke Kleinwinkelstreuung entlang dem Äquator);
- diese zusätzliche Verbreiterung erklärt auch, dass die Spuren der diffusen Ebenen $l = 3, 5, \dots$, welche sowieso schon viel schwächer sind als für $l = 1$, nicht wahrgenommen werden.

Bei der elektrolytischen Abscheidung entsteht somit als erstes Produkt ϵ -MnO₂. Damit ist hinterher zugleich erhellt worden, weshalb wir bei der näheren Untersuchung der homogenen Keimbildung von γ -MnO₂ nach Glemser [8] als erstes Produkt kugelige Produkte fanden, aus denen kleine Nadeln herauspriessen [9]. Der ursprüngliche Keim bestand aus ϵ -MnO₂, und darum herum lagerten sich Plättchen derselben Modifikation, solange die Übersättigung um den Keim hoch genug war. Das isolierte Produkt jedoch bestand zum grössten Teil aus feinen γ -MnO₂-Nadeln.

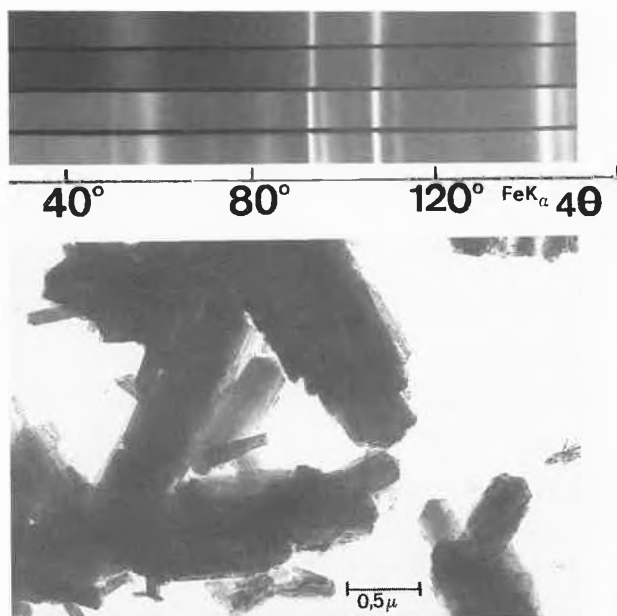


Abb. 5: ϵ -MnO₂ («FEMD-P» Hoechst, Werk Knapsack) und seine Produkte nach Kochen am Rückfluss

- Ausgangsprodukt, Röntgendiagramm: ϵ -MnO₂
- Nach 1 Tag, 95°C, 2N-HNO₃: ϵ -MnO₂
- Nach 4 Tagen: γ -MnO₂
- Nach 7 Tagen: γ -MnO₂
- Produkt nach 7 Tagen; Bildung von Prismen des γ -MnO₂

die wie eine Kristalldruse auf die zuerst gebildete Modifikation epitaktisch aufwachsen.

Beim Kochen des ϵ -MnO₂ in 2N HNO₃ am Rückfluss tritt in Tagen oder Wochen Umwandlung, via γ -MnO₂ in die unter diesen Bedingungen stabile Modifikation β -MnO₂ ein (Abb. 5). Unter den Bedingungen des elektrolytischen Abscheidens jedoch wird das metastabile erste Produkt dauernd von neuem MnO₂ überwachsen und hat daher keine Gelegenheit, um mehr als Spuren von γ - und β -MnO₂ zu bilden.

Es bleibt übrig zu erklären, weshalb die analytische Zusammensetzung dieses ϵ -MnO₂ nie zu einer stöchiometrischen Formel MnO₂ führt: Wie beim γ -MnO₂ ist ein Teil der O²⁻-Ionen durch OH⁻-Ionen ersetzt, und zur Ladungskompensation enthält das Gitter eine äquivalente Menge Mn³⁺ – an Stelle von Mn⁴⁺-Ionen. Darüber hinaus enthält die Verbindung (wie alle solchen Oxide) an der Oberfläche chemisorbierte Wassermolekeln. Wie die Differenz zwischen gemessener und berechneter Dichte zeigt, machen diese beiden Effekte die Substanz spezifisch leichter.

Verdankungen

Die Autoren danken Frl. Ch. Coullery und Frl. E. Ettinger für die elektronenmikroskopischen Arbeiten, Herrn Dr. E. Preisler für die Untersuchungssubstanz und seine bereitwilligst zur Verfügung gestellten Unterlagen, sowie den Herren Prof. F. Freund, Dr. E. Preisler und Dr. P. Rüetschi für wertvolle Diskussionen. Schliesslich danken die Autoren Herrn F. Zweili (Labor für Raster-Elektronenmikroskopie, Geologisches Institut der Universität Bern) für die Abb. 1.

Literaturverzeichnis

- 1 F. Freund, E. Könen und E. Preisler: in: Manganese Dioxide Symposium, Vol. I. Cleveland 1975 (A. Kozawa & R. J. Brodd, Editors), p. 328.
- 2 E. Preisler: J. Appl. Electrochem. 6 (1976) 311.
- 3 P. M. de Wolff: Acta Cryst. 12 (1959) 341.
- 4 R. Giovanoli, R. Maurer und W. Feitknecht: Helv. Chim. Acta 50 (1967) 1072.
- 5 Ju. D. Kondrashev und A. Saslavskij: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys. 15 (1951) 179.
- 6 J. Brenet: Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 77 (1951) 797, besonders pp. 807ff.
- 7 Structure Reports for 1951, Vol. 15, p. 186f. Editor: A. J. C. Wilson. Utrecht 1957.
- 8 O. Glemser: Ber. dtische. chem. Ges. 72 (1939) 1879.
- 9 R. Giovanoli, W. Feitknecht und P. Georges: Chimia 30 (1976) 268.