Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Di-π-Methan-Umlagerungen einfacher Allylbenzolderivate mit π-Donorsubstituenten *

Synèse Jolidon und Hans-Jürgen Hansen **

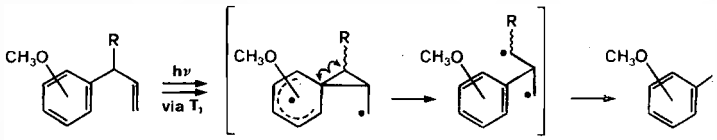
Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg

Abstract

The photochemistry of the three isomeric (1′-methylallyl)anisoles **3**, of 2-(1′,1′-dimethylallyl)anisole (**7**) as well as of 2-(2′-butenyl)-N,N-dimethylaniline (**15**) and 2-(3′-methyl-2′-butenyl)-N,N,4-trimethylaniline (**17**) under direct irradiation in methanol is investigated (see scheme 2, 3, 5 and 6). In all cases di-π-methane rearrangements of the reactants in the triplet state are observed. But the products from the reaction of o- and p-**3**, **7** and **17** are accompanied by compounds arising from consecutive photo-reactions of the primarily formed cyclopropane derivatives. Side-reactions of the starting materials, i.e. photo-fragmentation and intramolecular [2+2]-cycloaddition of the allyl group, respectively, interfere when p-**2** (see scheme 3) and **7** (see scheme 3 and 4) are irradiated in methanol. A novel type of photo-Emde degradation seems to concur to the unusual transformation of the di-π-methane rearrangement product of **17** (see scheme 6).

Wir berichteten bereits [1] (vgl. auch [2]), dass Allylanisole **1** und Allyl-N,N-dialkylaniline bei direkter Bestrahlung in Methanol eine Di-π-Methan-Umlagerung im Triplettzustand eingehen und dabei unter 1,2-Wanderung der jeweiligen aromatischen Reste (vgl. Schema 1) in Cyclopropylanisole **2** bzw. in die entsprechenden Cyclopropylaniline übergehen (vgl. auch [3–6]). In Fortsetzung dieser Arbeiten untersuchten wir das photochemische Verhalten der drei isomeren 1′-Methylallylformen **3** [1], des 2-(1′,1′-Dimethylallyl)-anisols (**7**; Schema 3) sowie von 2-(2′-Butenyl)-N,N-dimethylanilin (**15**; Schema 5) und 2-(3′-Methyl-2′-butenyl)-N,N,4-trimethylanilin (**17**; Schema 6) bei der direkten Bestrahlung in Methanol [2].

Schema 1:



R=H : **1** **2**
R=CH_3 : **3** trans/cis-**4**

Während die drei isomeren Allylanisole **1** bei der Bestrahlung ausschliesslich (Nebenprodukte $< 1\%$) die Cyclopropylanisole **2** mit Φ_{rel} (-**1**; Methanol) = 1,00(o-**1**) : 0,44(m-**1**) : 0,83(p-**1**) [3] ergaben, traten bei der photochemischen Umsetzung der isomeren (1′-Methyl-

* Eingegangen am 25. Nov. 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ue.

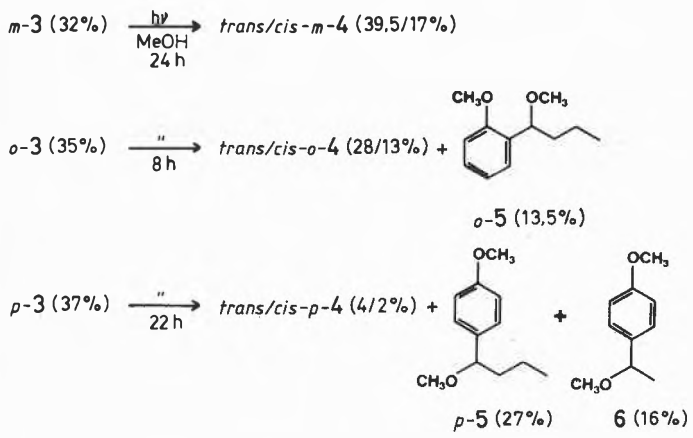
[1] trans- und cis-2-(2′-Butenyl)anisol erleiden bei der Bestrahlung in Methanol nur trans,cis-Isomerisierung. Die Bildung von trans- und cis-o-**4** wird nicht beobachtet.

[2] Die präparativen Photoreaktionen wurden in ca. 10^{-2} molarer Methanollösung in Umlaufapparaturen der Firma H. Mangels (Roisdorf b. Bonn/BRD) unter Stickstoff und Bestrahlung durch Quarz mit 125-W- oder 150-W-Quecksilberlampen (Philips HPK 125 bzw. Quarzlampenges. Hanau TQ 150) durchgeführt. Die Auftrennung der Produktgemische wurde mittels präparativer Gas-Chromatographie vorgenommen. – Bei der sensibilisierten Triplettreaktion der Allylanisole in Acetonitril/Aceton oder reinem Aceton (vgl. [7] [8]) wurden nur die erwarteten Cyclopropylverbindungen gebildet.

[3] Bestimmung der relativen Quantenausbeuten in einer Karusselbestrahlungsapparatur in ca. 10^{-2} molarer Methanollösung unter Stickstoff und Verwendung der 125-W-Lampe. – Die Quantenausbeute der Di-π-Methan-Umlagerung von 2-Allyl-4-methylanisol beträgt $0{,}049 \pm 0{,}005$ [1].

allyl)anisole **3** (Φ_{rel}(-**3**; Methanol) = 1,00(o-**3**); 0,60 (m-**3**) : 0,57(p-**3**)) zum Teil weitere Produkte auf. Nur 3-(1′-Methylallyl)anisol (m-**3**) liess sich bei 24stdg. Bestrahlung ohne nennenswerte Nebenproduktbildung in trans- und cis-3-(2′-Methylcyclopropyl)anisol (trans- und cis-m-**4**) überführen (Schema 2). Die 8stdg. Bestrahlung von 2-(1′-Methylallyl)anisol(o-**3**) lieferte hingegen neben den Di-π-Methan-Umlagerungsprodukten trans- und cis-o-**4** auch deren Photofolgeprodukt 2-(1′-Methoxybutyl)anisol (o-**5**; Schema 2)[4]. Beim 4-(1′-Methylallyl)anisol (p-**3**) traten beim 22stdg. Bestrahlen trans- und cis-p-**4**, die Di-π-Methan-Umlagerungsprodukte, nur noch in untergeordneter Menge auf (Schema 2). Dafür bildete ihre Photofolgeverbindung 4-(1′-Methoxybutyl)anisol (p-**5**) das Hauptprodukt. Unerwarteterweise war aber auch 4-(1′-Methoxyäthyl)anisol (**6**) entstanden. Letztere Verbindung stellt wahrscheinlich ein Photofragmentierungsprodukt von p-**3** dar, das möglicherweise via einen intramolekularen Elektronen-Donor/Akzeptorkomplex im angeregten Singulettzustand gebildet wird (vgl. hierzu [1] [6])[5].

Schema 2 [a]:



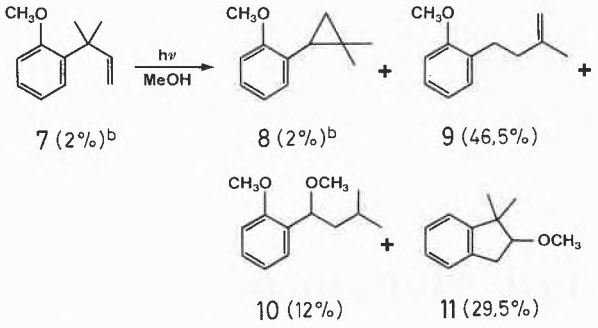
[a] Angegeben werden die gas-chromatographisch bestimmten Ausbeuten.

Ein komplexes und zum Teil neuartiges photochemisches Verhalten beobachteten wir bei der Bestrahlung von 2-(1′,1′-Dimethylallyl)anisol (**7**) in Methanol (Schema 3). Die Verbindungen **9** und **10** stellen wiederum bekannte Photofolgeprodukte (vgl. [9]) des primär entstandenen und nach 10stdg. Bestrahlung nur noch in geringer Menge vorhandenen Di-π-Methan-Umlagerungsproduktes **8** dar. Das strukturell interessante Produkt **11** wird photochemisch direkt aus **7** gebildet. Sein Anteil im Reaktionsgemisch steigt auf 67%,

[4] Bezüglich solcher bekannter Photoreaktionen von Phenylcyclopropanen im Singulettzustand vgl. [9].

[5] Solche angeregten Singulett-EDA-Komplexe könnten auch für die raschere Desaktivierung von angeregtem o- und p-**3** im Vergleich zu m-**3** verantwortlich sein, so dass die Triplettreaktivität von m-**3** im Vergleich zu der von m-**1** bezogen auf die o- und p-Derivate ansteigt wie es sich aus Φ_{rel} ergibt.

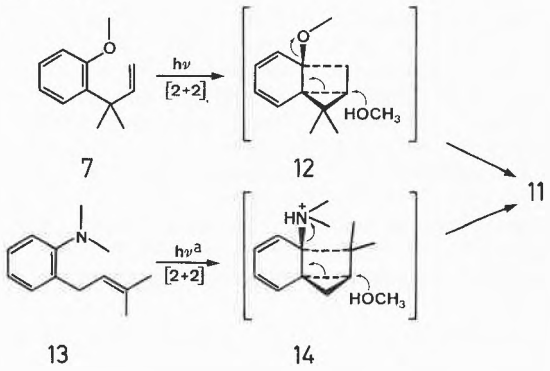
Schema 3 [a]:



[a] Siehe Schema 2.
[b] Verbindung **7** + **8** = 2%.

wenn **7** in 0,05 N methanolischer Schwefelsäure bestrahlt wird. Wir vermuten, dass es das Methanolyseprodukt des tricyclischen, intramolekularen [2+2]-Cycloadduktes **12** darstellt (Schema 4), denn wir erhielten dasselbe Produkt auch bei der Bestrahlung von 2-(3′-Methyl-2′-butenyl)-N,N-dimethylanilin (**13**) in 0,1 N methanolischer Schwefelsäure. Das Aniliniumion von **13** scheint demnach ebenfalls eine photochemische, intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zum Tricyclus **14** einzugehen, der mit Methanol zu **11** abreagiert[6].

Schema 4:



[a] 0,1 N methanolische H_2SO_4.

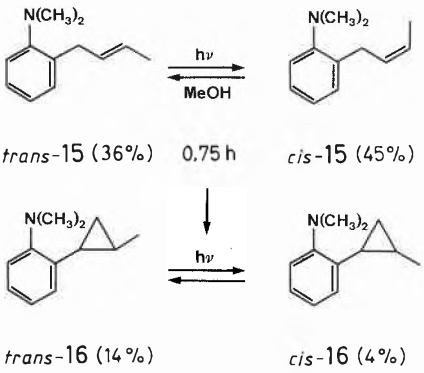
Dass 1′-ständige Methylgruppen den Ablauf der Triplett-Di-π-Methan-Umlagerung von Allylanisolen stark begünstigen, ergibt sich aus Φ_{rel} (Methanol) = 1,0(o-**1**) : 2,7(o-**3**) : 7,5(**7**). Ein solcher Effekt wird allgemein bei Di-π-Methan-Umlagerungen festgestellt (vgl. [12]).

Im Gegensatz zu den entsprechenden Anisolderivaten[1] liessen sich trans- und cis-2-(2′-Butenyl)-N,N-dimethylanilin (trans- und cis-**15**) bei der Bestrahlung in Methanol der Di-π-Methan-Umlagerung unterwer-

[6] Solche Photoreaktionen beobachteten wir generell bei der Bestrahlung von protonierten 2-allylierten Anilinen oder von Trimethylaniliniumionen in nukleophilen Lösungsmitteln [10] (vgl. hierzu auch [11]).

fen (Schema 5)[7]. Daneben trat eine effiziente trans, cis-Isomerisierung der Reaktanten und Produkte ein. Weitere Produkte wurden nicht in nennenswerten Mengen beobachtet.

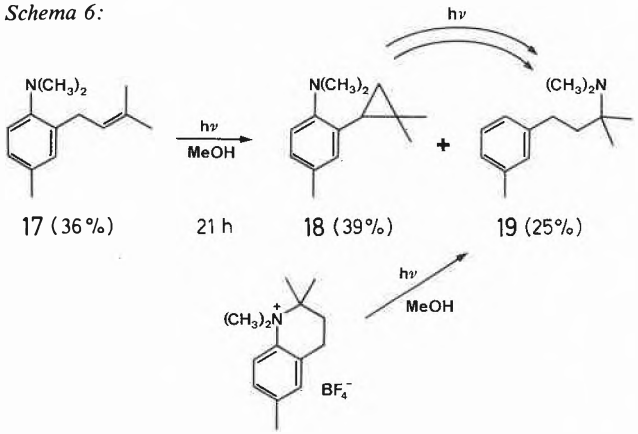
Schema 5 [a]:



[a] Gas-chromatographisch, mit Standard bestimmte Ausbeuten. Das Ausgangsmaterial bestand zu 90% aus trans- und zu 10% aus cis-**15**.

In langsamer Photoreaktion liess sich auch 2-(3′-Methyl-2′-butenyl)-N,N,4-trimethylanilin (**17**) in sein Di-π-Methan-Umlagerungsprodukt **18** überführen.

Schema 6:



[7] Aniline besitzen um mindestens 4 Kcalmol^{-1} niedrigere T_1-Energien als entsprechende Anisole (vgl. [1] [13]). Die Di-π-Methan-Umlagerung von trans- und cis-**15** zu trans- und cis-**16** liess sich in Gegenwart eines 30fachen molaren Überschusses von trans-Piperylen nahezu vollständig unterdrücken und die trans,cis-Isomerisierung stark einschränken. Andererseits wurde unter denselben Bedingungen die Fluoreszenzquantenausbeute von trans-**15** (10% cis-Form enthaltend) nur um maximal 5% vermindert.

[8] Bei der durch Benzonitril sensibilisierten Photoreaktion von **17** in Methanol wurde neben einer Vielzahl von Nebenprodukten zwar **18** nicht aber **19** gebildet.

Daneben trat aber als Photofolgeprodukt von **18** die ungewöhnliche Verbindung **19** auf (Schema 6)[8]. Einen Hinweis auf den photochemischen Bildungsweg von **19** aus **18** bietet die Beobachtung, dass **19** auch bei der Photolyse von 1,1,2,2,6-Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolinium-tetrafluoroborat (**20**) in Methanol gebildet wurde, was einem Photo-Emde-Abbau (vgl. [14])[9] von **20** entspricht. Die photochemische Bildung von **20** aus **18** stellt wahrscheinlich eine intramolekulare Variante der polaren Additionsreaktion von protischen Lösungsmitteln an Phenylcyclopropane bei der Bestrahlung dar (vgl. [9]). Die geschilderten Versuche zeigen, dass deutliche Unterschiede in dem photochemischen Verhalten von Allylanisolen und Allyl-N,N-dimethylanilinen bestehen, die sehr wahrscheinlich auf die Differenz in den Triplettenergien der Reaktanten[7] zurückzuführen ist. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

[9] Wir untersuchen solche Photoreaktionen gerade im Detail.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *M. Cosandey* und *W. Bernhard*, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ue. für die Aufnahme von NMR.- bzw. Massenspektren. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literaturverzeichnis

1 *U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen* und *H. Schmid:* Helv. Chim. Acta *58* (1975) 178; *U. Koch-Pomeranz, H. Schmid* und *H.-J. Hansen:* ibid. *60* (1977) 768.
2 *S. Jolidon* und *H.-J. Hansen:* Helv. Chim. Acta *62* (1979) 2581;
H. Bader und *H.-J. Hansen:* ibid. *62* (1979) 2613;
B. Scholl und *H.-J. Hansen:* ibid. *63* (1980) 1823.
3 *D. Kumari* und *S. K. Mukerjee:* Tetrahedron Lett. (1967) 4169.
4 *N. Miyamoto* und *H. Nozaki:* Tetrahedron *29* (1973) 3819.
5 *T. Clark* und *D. A. M. Watkins:* J. C. S. Perkin *I* (1974) 2124.
6 *T. Kitamura, T. Imagawa* und *M. Kawanisi:* Tetrahedron *34* (1978) 3451.
7 *J.-P. Fasel* und *H.-J. Hansen:* Chimia *35* (1981) **9**.
8 *K. Dietliker* und *H.-J. Hansen:* Chimia *35* (1981) 52.
9 *S. S. Hixson:* in Organic Photochemistry (Ed. A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 191 ff.
10 *B. Scholl, S. Jolidon* und *H.-J. Hansen:* Publikation in Vorbereitung.
11 *J. S. H. Kueh, M. Mellor* und *G. Pattenden:* Chem. Commun. (1978) 5;
A. J. Barker, J. S. H. Kueh, M. Mellor, D. A. Otieno und *G. Pattenden:* Tetrahedron Lett. (1979) 1881.
12 *S. S. Hixson, P. S. Mariano* und *H. E. Zimmerman:* Chem. Rev. *73* (1973) 531.
13 *S. L. Murov:* Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.
14 *H. Emde:* Helv. Chim. Acta *15* (1932) 1330.

Di-π-Methan-Umlagerungen einfacher Allylbenzolderivate mit π-Akzeptorsubstituenten *

Kurt Dietliker und Hans-Jürgen Hansen **
Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg

Abstract
It is shown that irradiation of allylbenzonitriles (**1–3**), methyl 4-allylbenzoate (**4**), and allylbenzaldehydes (**5–7**) in acetone solution through a Pyrex filter lead to the formation of the corresponding cyclopropyl compounds in good yields (see scheme 1 and 2). The transformations occur via aromatic di-π-methane rearrangement most likely in the triplet state.

Unsere bisherigen Untersuchungen der Di-π-Methan-Umlagerung einfacher Allylbenzolderivate weisen darauf hin [1–3], dass ein das Ablaufen der Reaktion bestimmender Faktor die energetische Lage des aromatischen T_1-Zustandes ist. Nur wenn die T_1-Energie ≤ 81 Kcalmol^{-1} beträgt, tritt bei unsubstituierter Allylkette die photochemische Umwandlung zur Cyclopropylgruppe unter 1,2-Wanderung des aromatischen Restes ein. Dabei begünstigen Methylgruppen in 1′-Stellung der Allylkette die Di-π-Methan-Umlagerung, während sie sie bei 2′- und 3′-Stellung stark zurückdrängen oder gar verhindern. Auch ein Herabsetzen der T_1-Energie des Aromaten auf < 70 Kcalmol^{-1} scheint die Triplett-Di-π-Methan-Reaktivität einfacher Allylbenzolderivate zum Erliegen zu bringen. Diese Erfahrungen wurden bei der Photolyse von Allylbenzolen mit Methyl-, Methoxy- und N,N-Dialkylaminosubstituenten am Benzolring gesammelt [1–3] (vgl. auch [4–7]).
Da in gleicher Weise wie die genannten π-Donorsubstituenten auch π-Akzeptorsubstituenten am Benzolkern dessen T_1-Energie herabsetzen, haben wir die Triplett-Di-π-Methan-Reaktivität von Allylbenzonitrilen **1–3**,-benzoesäuremethylester **4** und -benzaldehyden **5–7** untersucht (Schema 1 und 2)[1]. Die Bestrahlung von 2-, 3- und 4-Allylbenzonitril (**1–3**) in Aceton durch ein Pyrexfilter[2] lieferte mit Φ_{rel} (Aceton) = 1,0 (-**1**): 1,7(-**2**):3,6(-**3**)[3] bei allen drei Stellungsisomeren die entsprechenden Cyclopropylverbindungen in guten Ausbeuten (Schema 1). Nahezu die gleichen Ausbeuten an **8–10** wurden auch bei der Bestrahlung in Acetonitril/Aceton (5 Vol-%-Lösung (vgl. [2])) erhalten.

Schema 1 [a]:



o-R= CN:	1	50 h	8 (55/48%)
m-R= CN:	2	18 h	9 (76/59%)
p-R=CN:	3	9 h	10 (91/85%)
$COOCH_3$:	4	6 h	11 (99/94%)
CHO:	5	3 h	12 (85/71%)

[a] Die Bestrahlungsdauern beziehen sich auf die vollständige Umsetzung der Reaktanden. Bei den Produkten gibt die erste Zahl in Klammern die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute und die zweite diejenige an isoliertem, analysenreinem Material an.

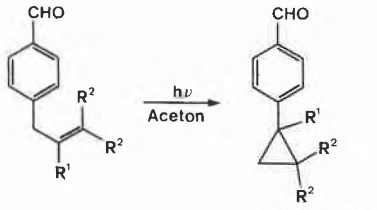
Wurden **1–3** hingegen in reinem Acetonitril durch ein Pyrexfilter bestrahlt, sanken die Produktausbeuten auf $< 1\%$. Wir schliessen daraus, dass es sich bei den beschriebenen Photoreaktionen um Di-π-Methan-Umlagerungen im niedrigsten angeregten Triplettzustand handelt[4].
In nahezu quantitativer Ausbeute liess sich 4-Allylbenzoesäuremethylester (**4**) durch Bestrahlung in Aceton in seine Cyclopropylverbindung **11** überführen (Schema 1). Ebenso reagierte auch 4-Allylbenzaldehyd (**5**; Schema 1)[5]. Im Gegensatz dazu entstand bei der photochemischen Umsetzung von 2-Allylbenzaldehyd neben trans- und cis-2-Propenylbenzaldehyd (wahrscheinlich via Photoenolisierung von **5** gebildet; vgl. z.B. [9]) eine Vielzahl von noch nicht näher untersuchten Produkten.
Um zu zeigen, dass es sich bei den beschriebenen Photoreaktionen um unter 1,2-Arylverschiebung erfolgende Di-π-Methan-Umlagerungen handelt, wurde 4-(2′-Methylallyl)benzaldehyd (**6**) in Aceton bestrahlt (Schema 2). Dabei wurde ausschliesslich 4-(1′-Methylcyclopropyl)benzaldehyd (**13**), das erwartete 1,2-Phenylverschiebungsprodukt in maximal 30% Ausbeute

[1] Die den Allylbenzolderivaten **3–5** entsprechenden Toluylverbindung besitzen Triplettenergien von ca. 75,5, 77 bzw. 71,5 Kcalmol^{-1}, liegen also im Bereich derjenigen von Anilinen (vgl. [8]).
[2] Die Photoreaktionen wurden in der Regel in ca. 10^{-2} molaren Lösungen in Umlaufapparaturen (Inhalt 140 oder 350 ml) der Firma H. Mangels (Roisdorf b. Bonn/BRD) unter Stickstoff und Verwendung einer 125-W-Lampe (Philips, HPK 125), die sich in einem Rohr aus Pyrexglas (Wandstärke 1,25 mm) befand, ausgeführt.
[3] Bestimmung von Φ_{rel} in einer Karusselbestrahlungsapparatur; Lampe und Filter wie unter [2] angegeben.

* Eingegangen am 25. Nov. 1980.
** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ue.

[4] Die 2std. Bestrahlung von **3** in Benzollösung (Quarzfilter) ergab **10** nur in 24% Ausbeute.
[5] Von **5** liessen sich bei 2,5 std. Bestrahlung mit einer 700-W-Lampe (Quarzlampenges. Hanau, TQ 718) 1,5 g in 350 ml Aceton quantitativ umsetzen. Es wurden dabei 1,12 g (75%) reines **12** erhalten.

Schema 2:



$R^1=CH_3$, $R^2=H$:	6	1,5 h	13 (20%)[a]
$R^1=H$, $R^2=CH_3$:	7	3 h	14 (62%)

[a] Die Ausbeute wurde bei 86% Umsatz an **6** bestimmt.

(45 min. Bestrahlungsdauer) erhalten[6]. Schliesslich wurde noch die Photoreaktivität von 4-(3'-Methyl-2'-butenyl)benzaldehyd (**7**; Schema 2) getestet. Während vergleichbare Anilinderivate bei der direkten Bestrahlung in Methanol nur sehr träge die Di-π-Methan-Umlagerung eingehen [3], konnte **7** bei der Bestrahlung in Aceton problemlos in **14** übergeführt werden. Selbst die direkte Bestrahlung von **7** in Hexanlösung durch Quarz ergab **14** noch in 35% Ausbeute[7].

[6] Die schlechte Ausbeute an **13** ist auf dessen geringe Stabilität unter den Bestrahlungsbedingungen zurückzuführen.

[7] In Gegenwart eines 20fachen molaren Überschusses an trans-Piperylen trat bei der Bestrahlung in Hexan nahezu keine Di-π-Methan-Umlagerung von **7** mehr ein.

Die geschilderten Versuche zeigen, dass einfache Allylbenzole mit π-Akzeptorsubstituenten am Benzolring unter Triplettsensibilisierung sehr effizient Di-π-Methan-Umlagerungen eingehen. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *W. Bernhard* für die Aufnahme von Massenspektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

1 *U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen* und *H. Schmid:* Helv. Chim. Acta *58* (1975) 178; *U. Koch-Pomeranz, H. Schmid* und *H.-J. Hansen:* ibid. *60* (1977) 768.
2 *J.-P. Fasel* und *H.-J. Hansen:* Chimia *35* (1981) 9.
3 *S. Jolidon* und *H.-J. Hansen:* Chimia *35* (1981) 49.
4 *D. Kumari* und *S. K. Mukerjee:* Tetrahedron Lett. (1967) 4169.
5 *M. Comtet:* J. Amer. Chem. Soc. *92* (1970) 5308.
6 *N. Miyamoto* und *H. Nozaki:* Tetrahedron *29* (1973) 3819.
7 *T. Clark* und *D. A. Watkins:* J.C.S. Perkin *I* (1974) 2124.
8 *S.L. Murov:* Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., New York 1973.
9 *P.G. Sammes:* Tetrahedron *32* (1976) 405.

A New Synthesis of Hollandite. A Possibility for Immobilization of Nuclear Waste *

Rudolf Giovanoli** and Bernard Balmer

University of Berne, Institute of Inorganic Chemistry, Laboratory of Electron Microscopy, 3 Freiestrasse, P.O.B. 140, CH-3000 Berne 9, Switzerland

Abstract

Na-buserite exchanges readily its Na^+ for other ions. When Ba^{2+} is incorporated, dehydration to Ba-birnessite occurs. Subsequent heating at temperatures of ca. 500–800 °C in air in a furnace leads within hours to a structural rearrangement and to nucleation of hollandite. The latter is a tectomanganate with Ba^{2+} ions sitting in a tight fit in tunnels. The content of these tunnels is not exchangeable. The new way of synthesis is a topotactical reaction and leads to less finely divided products than previous preparation methods starting from MnO_4^- solutions. The new synthesis is also much easier than previously used hydrothermal methods. The product of analytical composition $BaMn_2^{III}\,Mn_6^{IV}\,O_{16}$ provides a means for immobilization of waste ions of appropriate size ($\approx$ 1.4 Å) and is thermally stable up to 800 °C.

1. Introduction

Fixation of nuclear waste seems to be a problem. Most authors are not aware of the exchange properties of the buserite group (10 Å-manganate group), nor do they take into consideration that exchanged and incorporated cations can be "sealed" later into a structure type where ion exchange does not occur. Varieties of buserite or its dehydration product birnessite (7 Å-manganate group) are particularly apt to topotactical reactions. In the presence of ions of suitable size (e.g. Ba^{2+}) a simple heat-induced transition to hollandite occurs.

2. Experimental

Preparation of Na-buserite followed previously described procedures [1, 2]. Wet samples of ca. 10 g were exchanged in 100 ml 0.1-M $Ba(NO_3)_2$ solution at room temperature for 24 or 48 hours. After thorough washing and drying at 105 °C the product was fired in a furnace at temperatures from 200 to 900 °C for 2, 6, and 20 h, respectively, in air. Samples were X-rayed using a Guinier-Nonius Mark IV camera. The unit cell was determined from patterns with $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ as internal standard. An electron microscope Hitachi HU-12A served for morphological observation, for selected area electron diffraction, and (with an EDX attachment Kevex 5100) for micro-X-ray-spectroscopy of single crystals. Analytical procedures have been described earlier [2, 3].

* Received December 4, 1980.

** Prof. R. Giovanoli, Author to whom Correspondence may be addressed.

3. Results

Na-buserite exchanges within hours its Na^+ producing Ba-birnessite. Paterson [4] has already pointed out that the Ba^{2+} cation is too large to form a variety of the buserite group. This exchange reaction does of course not affect the morphology. When heated, Ba-birnessite dehydrates to a near-amorphous product. At temperatures around 500 °C a rearrangement in this broken down lattice takes place and hollandite appears (fig. 1).

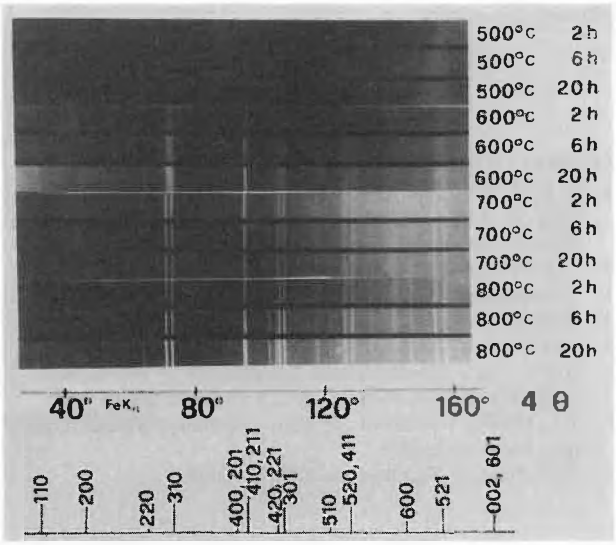


Fig. 1: X-ray powder patterns ($FeK\alpha_1$) of the transition products and final hollandite at various temperatures and reaction times. The reference pattern at the bottom represents a tetragonal hollandite; due to orthorhombic symmetry several important reflections have split into doublets in our product.

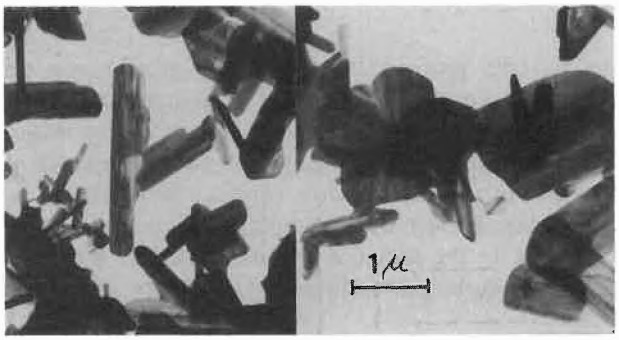


Fig. 2: Electron micrograph of the final hollandite. The majority of the crystals are actually thicker but the size and shape of the initial buserite platelet is still partly preserved.

Fig. 2 shows that the crystals of hollandite are about $1\,\mu \times 0.5\,\mu$ in size. The crystals depicted are ca. 200 Å thick but most of the sample consists actually of thicker crystals; hence the sharp X-ray reflections. Fig. 3 is a representative selected area electron diffraction of a single crystal of hollandite.

The powder pattern can be indexed by the following orthorhombic cell:

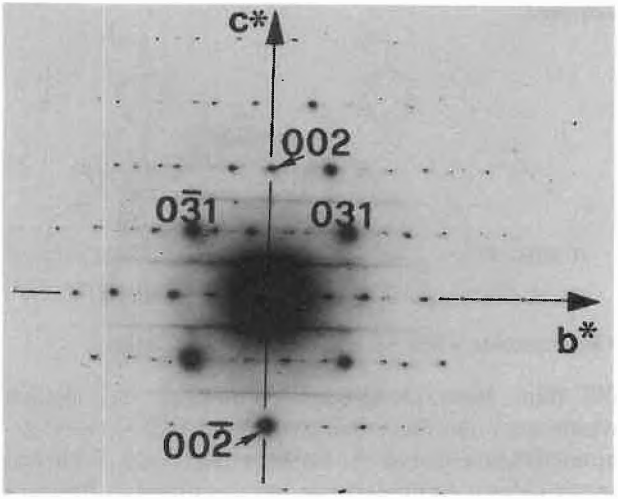


Fig. 3: Selected area electron diffraction and its interpretation.

$a_0 = 10.05_9$ Å
$b_0 = 9.75_1$ Å
$c_0 = 2{,}85_6$ Å
$D_{calc.} = 4{,}94\ g \cdot cm^{-3}$

The c_0 parameter is the needle axis of the elongated platelets and a very typical octahedral Mn ... Mn distance for tervalent and/or tetravalent manganese. Chemical analysis leads to a formula $\{Ba\ [Mn_2^{III}\ Mn_6^{IV}\ O_{16}]\}$ where the content of the square bracket indicates the framework of the tectomanganate.

4. Discussion

Hollandite is one member of an entire family of isostructural compounds found in nature and in synthesis (cf. *Glemser* [5]). Due to its frequent non-stoichiometry it has erroneously been named "α-MnO_2" which is misleading as we have pointed out several times [6, 7]. The K-member is called cryptomelane in nature and other ions of appropriate size, e. g. NH_4^+, can also be incorporated into the tunnels.

The tunnel content in hollandite or cryptomelane is not exchangeable [8] and in fact week-long boiling under reflux in HNO_3 is necessary to produce β-MnO_2, similar to psilomelane with tunnels twice as large [9]. *Yamamoto* et al. [10] have reported on a hydrothermal method to grow mm-size single crystals of hollandite. They claim that this structure exists also with empty tunnels; but careful checking of the source *(Butler & Thirsk* [11]) reveals that the compound in question has been NH_4^+-cryptomelane which we have also frequently encountered in our experiments.

Our new synthesis of hollandite makes use of two phenomena: Firstly, we use a phyllomanganate (fig. 4) for quick and exhaustive ion exchange. Secondly, the transformation of the phyllomanganate into the hollandite structure (fig. 5) is structurally guided and consists of a thorough lattice reorganisation thus im-

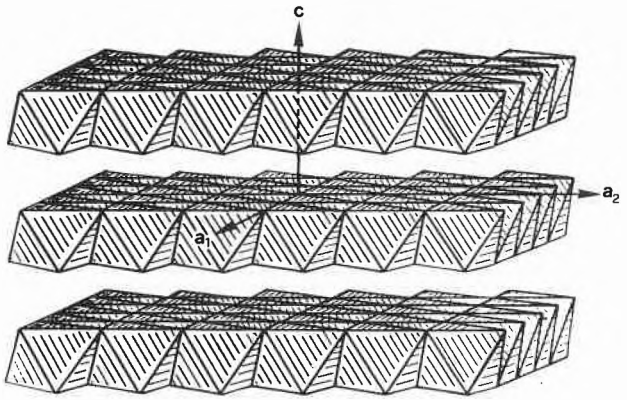


Fig. 4: Schematic representation of the layer structure of phyllomanganates. In the buserite group with the pronounced exchange properties the distance from main layer to main layer is 10 Å; in the birnessite group (formed by dehydration out of the former) it is 7 Å. In this simplified drawing each octahedron represents a [MnO_6] unit.

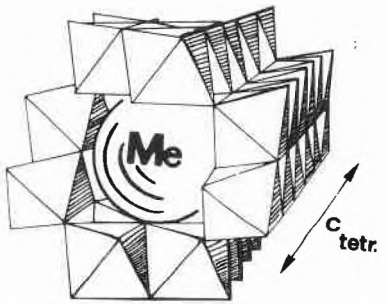


Fig. 5: Schematic representation of one tunnel in hollandite. These tunnels form a three-dimensional edifice by edge and/or corner sharing of the [MnO_6] units; therefore the compound is a tectomanganate.

mobilizing the incorporated cations without the necessity of autoclaving or use of other complicated methods.

Experiments are under way to explore the incorporation of other cations than Ba^{2+}, K^+ and NH_4^+, e. g. Cs^+ and other ions.

Acknowledgements

Authors are grateful to Miss *E. Ettinger* and Mrs. *Ch. Zahnd* for experimental help and to the Swiss National Fund for financial support. This investigation has also partly been supported by the Foundation of the *Portland Cement Factory Laufen*. Authors are indebted to Dr. *Irmgard Abs-Wurmbach* for the inspiration to this article [12].

References

1 *A. D. Wadsley:* J. Amer. Chem. Soc. *72* (1950) 1782.
2 *R. Giovanoli, E. Stähli* and *W. Feitknecht:* Helv. Chim. Acta *53* (1970) 209.
3 *R. Giovanoli, P. Bürki, M. Giuffredi* and *W. Stumm:* Chimia *29* (1975) 517.
4 *M. I. Tejedor-Tejedor* and *E. Paterson:* Internat Clay Confer. 1978 [M. M. Mortland and V. C. Farmer, Editors] 501.
5 *G. Gattow* and *O. Glemser:* Z. anorg. allg. Chem. *309* (1961) 121.
6 *R. Giovanoli:* Chimia *23* (1969) 470.
7 *R. Giovanoli* and *E. Stähli:* Chimia *24* (1970) 49.
8 *R. Giovanoli* and *R. Brütsch,* in: Cl. Lalou [Ed.], La genèse des nodules de manganèse, Colloques internationaux du CNRS, Paris 1979, p. 305 (Colloque No. 289, Sept. 1978, Gif-sur-Yvette).
9 *R. Giovanoli* and *R. Brütsch:* Chimia *33* (1979) 372.
10 *N. Yamamoto, T. Endo, M. Shimada* and *T. Takada:* Japan. J. Appl. Phys. *13* (1974) 723.
11 *G. Butler* and *H. R. Thirsk:* Acta Cryst. *5* (1952) 288.
12 *A. E. Ringwood:* Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Waste: A New Strategy. Austral. Nat. Univ. Press, Canberra 1978.

6-Halogenfulvene aus Li-carbenoiden und Cyclopentenon *, **

Jürg Krebs***, Andreas Weber und Markus Neuenschwander****
Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. H. Schaltegger zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

Abstract

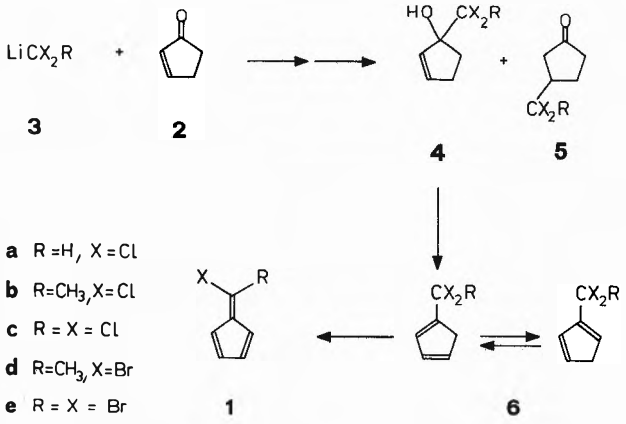
The versatility of the addition of lithium-carbenoids to cyclopentenone has been tested with respect to the attempted synthesis of fulvenes. In fact 6-halofulvenes as well as 6,6-dihalofulvenes are available by this reaction sequence, but so far the yields are low.

6-Halogen- und 6,6-Dihalogenfulvene **1** sind von erheblichem synthetischem Interesse, da sich die exozyklischen Abgangsgruppen im Sinne einer Additions-Eliminations-Sequenz leicht durch Nucleophile ersetzen lassen. Bis heute sich jedoch nur wenige 6-Halogenfulvene bekannt. Nach *D'Amore* und *Bergman* [2] führt die Umsetzung von Cyclopentadien und Chloroform in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat bei -20 °C zu einem komplexen Reaktionsgemisch, aus welchem gas-chromatographisch Chlorbenzol und 6-Chlorfulven **1a** abgetrennt werden konnten. *Moberg* und Mitarbeiter beobachteten, dass Nickelocen [3] und Cobaltocen [4] unter geeigneten Bedingungen mit Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff sowie mit Benzotrichlorid reagieren und isolierten 6,6-Dichlorfulven **1c** und 6-Chlor-6-phenylfulven, während 6,6-Dibrom-

* Eingegangen am 17. Dezember 1980.
** 29. Mitt. über Fulvene und Fulvalene, 28. Mitt. [1]
*** Teil der Diplomarbeit, Bern (1979)
**** Korrespondenz-Adresse: Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

fulven **1e** durch Umsetzung mit Piperidin charakterisiert wurde. In analoger Weise wiesen *Olsson* und *Wennerström* 6,6-Difluorfulven als reaktive Zwischenstufe nach [5].

Schema 1: Geplante Synthese von Fulvenen aus Cyclopentenon

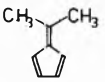
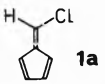
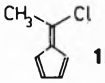
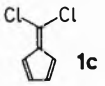
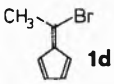
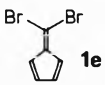


Im Rahmen von Versuchen zur Synthese aussichtsreicher Calicen-Vorstufen [6] interessierte uns die Frage, ob sich Cyclopentenon mit Li-carbenoiden **3** vorzugsweise am Carbonyl-C-Atom umsetzen lasse. In diesem Falle würde sich nach obenstehendem Schema die Möglichkeit zu einer einfachen Synthese von Fulvenen eröffnen.

Unsere Arbeiten zeigen, dass Cyclopentenon als umgepoltes Cyclopentadien zur Fulvensynthese eingesetzt werden kann, doch sind die erzielten Fulven-Ausbeuten aus zwei Gründen sehr klein: Einmal kann die zu den 3-Alkyl-cyclopentanonen **5** führende *Michael*-Addition nicht völlig zurückgedrängt werden. Vor allem aber bereitet die säurekatalytische Dehydratisierung der 1-Alkyl-2-cyclopentenole **4** wegen eintretender Polymerisationen Schwierigkeiten (Tabelle 1). Andererseits kann die Eliminierung von Halogenwasserstoffsäure aus **6** bequem mittels basischem Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I durchgeführt werden.

Die in reiner Form isolierten Fulvene **1a** bis **1e** sind bei Raumtemperatur gelbe Öle, die bei $-60\,°C$ in kristalliner Form aufbewahrt werden. Die Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert (Tabelle 2). Im UV-Spektrum fällt auf, dass der Ersatz von einer bzw. zwei Methylgruppen von 6,6-Dimethylfulven durch Halogenatome zu einer deutlichen Intensitätszunahme der kurzwelli-

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der Fulvene *1*

Fulven	NMR (80 MHz) δ (ppm)	IR [a] ($CDCl_3/CS_2$) ν (cm^{-1})		UV (n-Hexan) λ max (nm)	
	6,45/S/4H [b] 2,14/S/6H	1641 [c] 1364	762 660 622	258 264,5 271,5 281	356
 **1a**	6,92/S/1H [b] 6,7–6,4/M/3H 6,3–6,2/M/1H	[2]		[2]	
 **1b**	6,7–6,4/M/4H [b] 2,52/S/3H	1635 1366 908	763 736 621	262,5 269,5 276,5 285	368,5
 **1c**	6,29/S/4H [d]	1599 1360 915 802	761 619	267,5 275 284 293	382,5
 **1d**	6,31/bS/4H [d] 2,68/S/3H	1630 1362 890	763 730 620	264 272,5 280 289	367,5
 **1e**	6,7–6,2/M/4H [b]	1578 1356 820	760 613	274 281 289,5 299	380

[a] intensive Banden (Bande um 620 cm^{-1} variabel)
[b] $CDCl_3$; [c] CCl_4/CS_2; [d] CS_2

gen Bande führt. Was die Absorptionslage angeht, so erfährt die kurzwellige intensive Bande mit Feinstruktur pro Halogenatom eine bathochrome Verschiebung von rund 5 nm (Cl) bzw. rund 8 nm (Br). Dagegen wird die langwellige schwache Bande mit je ca. 12 nm pro Halogenatom (X=Cl, Br) stärker nach langen Wellen verschoben.

Tabelle 1: Ausbeuten an **4** und **5** [bez. **3**] sowie an Fulven **1** [bez. **4**]

		4	**5**	**1**
a	R=H, X=Cl	35%	?%	4 %
b	$R=CH_3$, X=Cl	8%	4%	3,5%
c	R=X=Cl	34%	23%	4 %
d	$R=CH_3$, X=Br	14%	11%	3,5%
e	R=X=Br	29%	47%	3,5%

Typische Arbeitsvorschrift:

1-Trichlormethyl-2-cyclopenten-1-ol **4c***:* In einem 100 ml-Sulfierkolben mit KPG-Rührer, Tieftemperaturthermometer, Stickstoffüberleitung und Tropftrichter werden 2,38 g (20 mMol) destilliertes Chloroform in 5 ml abs. Äther und 5 ml abs. Petroläther gelöst. 25 ml über $LiAlH_4$ getrocknetes THF werden ins Reaktionsgefäss destilliert. Man kühlt die Lösung auf − 95° und tropft langsam 14,7 ml einer 1,36 M n-Butyllithiumlösung in Hexan (20 mMol) so zu, dass die Temperatur − 88° nicht übersteigt. Es entsteht eine schwarze Suspension, die man 20 Min. ausreagieren lässt. Danach werden bei − 95° innert 1 Std. in kleinen Portionen 1,64 g (20 mMol) Cyclopent-2-enon zugespritzt, wobei die Temperatur bei der geringsten Zugabe sichtbar ansteigt. Man lässt 1½ Std bei − 95° ausreagieren. Die schwarze Lösung wird mit 25 ml Wasser ausgeschüttelt, die Wasserphase mit 30 ml Äther extrahiert. Nach der Phasentrennung werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer bei 30° und 60 Torr eingeengt: 2,86 g Rohprodukt. 1,12 g des Rohprodukts werden in einer wassergekühlten Säule an 50 g Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Nach einem Vorlauf von ca. 150 ml wird **4c** eluiert, das leicht mit dem langsamer wandernden **5c** verunreinigt ist. Nach dem Einengen: 430 mg (34%) **4c**.

6,6-Dichlorfulven **1c***:* 782 mg (3,9 mMol) grob gereinigtes **4c** werden in 0,5 ml Deuterochloroform gelöst und unter stetem Rühren bei 20° mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Dabei färbt sich die vorerst blassgelbe Lösung sofort schwarz. Man lässt 1½ Std. ausreagieren und chromatographiert sodann bei − 20° und unter Stickstoff an 30 g basischem Aluminiumoxid (Aktivität I) mit Freon 11 als Laufmittel. Es bildet sich eine gelbe Zone, die bei − 50° aufgefangen und bei − 30°/15 Torr eingeengt wird. Zur Reinigung wird das Fulven bei − 20 ± 5°/ 10^{-2} bis 10^{-3} Torr in ein V-Stück destilliert: 21,6 mg (3,8%) reines 6,6-Dichlorfulven **1c** als bei 20° gelbes Öl.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.009–0.78) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

1 *M. Neuenschwander, P. Kronig, S. Schönholzer, M. Slongo, B. Uebersax* und *C. Rentsch:* Croatica Chemica Acta, im Druck.
2 *M. B. D'Amore* und *R. G. Bergman:* J. Chem. Soc. Chem. Comm. *1971,* 461.
3 *C. Moberg* und *M. Nilsson:* J. Organomet. Chem. *49* (1973) 243.
4 *T. Dahl* und *C. Moberg:* Acta Chem. Scand. *27* (1973) 728.
5 *T. Olsson* und *O. Wennerström:* Acta Chem. Scand. *B 32* (1978) 293; Tetrahedron Letters *1979,* 1721.
6 *A. Weber:* Dissertation, Universität Bern (1978).

Trifunktionelle Cyclopropane als Vorstufen von Triafulven und Calicen *, **

Andreas Weber, Gabriele Sabbioni, Roberto Galli und Markus Neuenschwander ***
Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern.

Herrn Prof. Dr. H. Schaltegger zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

Abstract

A series of 1,1-dihalo-2-X-cyclopropanes **3** have been prepared and characterised. Cyclopropanes of type **3** could be of interest as starting materials with respect to the attempted synthesis of triafulvene and calicene.

Die bisher bekannten wichtigen Verfahren zur Synthese von substituierten Triafulvenen und Calicenen

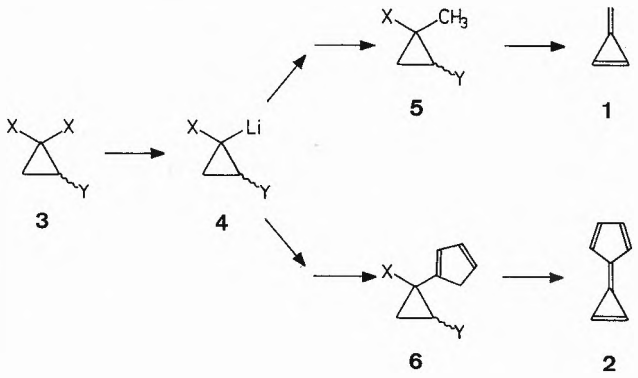
- Umsatz von Cyclopropenonen mit CH-aziden Verbindungen in Gegenwart von Acetanhydrid ([2] bis [6]),
- Reaktion von Alkoxy-cyclopropenyliumsalzen mit Carbanionen ([6] bis [9]),
- Umsetzung von Cyclopropenyliumsalzen mit Cyclopentadieniden, gefolgt von Hydrid-Entzug ([10], [11])

scheinen im Hinblick auf die Grundkörper Triafulven **1** und Calicen **2** wenig erfolgversprechend zu sein. Ebenso ist die Übertragung der Fulvensynthese über Acetoxyhalogen-methane auf **1** und **2** misslungen, während sie sich bei zahlreichen Pentafulvenen [12], sowie bei Heptafulven, Sesquifulvalen [13] und auch Nonafulven [14], bewährt hat. Dagegen führt die direkte Umsetzung des Tautomerengemischs von 1,3- und 3,3-Dichlor-cyclopropen mit Methyllithium bzw. Natriumcyclopentadienid zu 1-Chlor-3-methyl-cyclopropen bzw. 1-Chlor-3-cyclopentadienyl-cyclopropen [15]. Da

* Eingegangen am 17. Dezember 1980.
** 30. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 29. Mitt. [1]
*** Korrespondenz-Adresse: Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

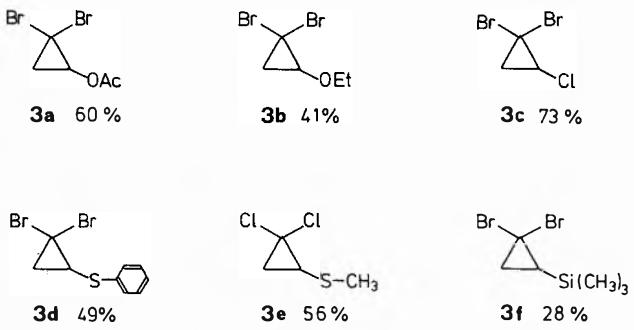
diese reaktiven Vorstufen den Halogen-Substituenten in Vinylstellung tragen, ist jedoch eine schonende HCl-Eliminierung zu **1** und **2** unmöglich. In neuerer Zeit haben *Billups* und Mitarbeiter gefunden, dass bei der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1-methyl-cyclopropan mit Kalium-tert. butylat 1-Methylen-2-tert. butoxy-cyclopropan gebildet wird [16]. Zusammen mit Austausch-Experimenten wurde dieses Ergebnis als Hinweis für die intermediäre Bildung von Triafulven gewertet.

Schema 1: Syntheseplan für Triafulven **1** und Calicen **2** aus trisubst. Cyclopropanen



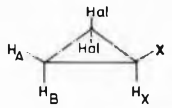
Trisubstituierte Cyclopropane, welche drei potentielle Abgangsgruppen tragen, können nach *Schema 1* sowohl zur Synthese von Triafulven **1** wie von Calicen **2** eingesetzt werden. Da die Verbindungen **3** für X=Cl oder Br durch Lithium-Halogen-Austausch sehr leicht und schonend (− 100 °C) in die Carbenoide **4** übergeführt werden können, eröffnet die Reaktionsfolge **3** → **4** → **5** einen attraktiven Weg zu Triafulven-Vorstufen. Wesentlich problematischer ist die Umsetzung **4** → **6**, da Cyclopentadien (in Form von Cyclopentadienid) sehr leicht als Nucleophil eingesetzt werden kann, während «umgepolte elektrophile Cyclopentadiene» selten sind.

Schema 2:



In der Literatur sind bisher nur wenige geeignete trifunktionelle Cyclopropane beschrieben worden [17] [18]. Deshalb stellten wir im Rahmen des Syntheseplanes *(Schema 1)* zusätzlich zu den bekannten Verbindungen **3b** [19] und **3f** (17] die neuen Cyclopropane **3a** und **3c** bis **3e** her *(Schema 2)*. Die Verbindungen **3a** und **3c** sind nach *Seyferth* [17] durch Umsetzung von Vinylacetat oder Vinylchlorid mit Trihalogenmethyl-phenyl-quecksilber bei erhöhter Temperatur zugänglich, während die Cyclopropane **3b** sowie **3d** und **3e** unter Phasentransferbedingungen [20] bereitet werden können. Dasselbe Verfahren kann zur Synthese von 1,1-Dibrom-2-trimethylsilyl-cyclopropan **3f** dienen, doch sind die Ausbeuten schlechter als bei der Anwendung der quecksilberorganischen Variante [17]. Die Struktur der dargestellten Cyclopropane **3** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Besonders charakteristisch sind die ^{1}H-NMR-Spektren, in welchen die Dreiring-Protonen auffallende ABX-Systeme erzeugen. Tabelle 1 zeigt, dass die geminale Kopplungskonstante $|J_{AB}|$ mit Abnahme der Elektronegativität des Substituenten X in der Reihe **3a** → **3f** wie erwartet [21] abnimmt, während die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} in derselben Reihe zunehmen.

Tabelle 1: ^{1}H-^{1}H-Kopplungskonstanten der Cyclopropane **3**



Nr.	X	Hal	$\|J_{AB}\|$	J_{AX}	J_{BX}
3a	OAC	Br	9,2	5,6	7,9
3b	OEt	Br	9,0	5,5	8,0
3c	Cl	Br	8,7	6,3	8,7
3d	S–C_6H_5	Br	7,9	7,2	10,3
3e	S–CH_3	Cl	7,5	7,4	10,0
3f	$Si(CH_3)_3$	Br	5,5	10,0	12,5

Typische Arbeitsvorschriften:

1,1-Dibrom-2-acetoxy-cyclopropan **3a**: In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler und Stickstoffüberleitung werden 15,8 g (30 mMol) Tribrommethyl-phenyl-quecksilber sowie 7,75 g (90 mMol) Vinylacetat in 35 ml abs. Benzol gelöst und während 3 Std. unter Stickstoff rückflussiert. Nach dem Abfiltrieren des ausfallenden C_6H_5HgBr und Abtrennen des Lösungsmittels destillieren aus dem zähflüssigen Rückstand bei 60°/10^{-2} Torr 4,26 g = 60 % **3a**. Bei 10^{-2} Torr liegt der effektive Siedepunkt von **3a** etwa bei 25°. Eine Überhitzung des Destillationsgutes ist notwendig, um das Produkt vollständig aus dem zähflüssigen Rückstand auszutreiben.

1,1-Dibrom-2-äthoxy-cyclopropan **3b***: In einem 250 ml Schliff-Erlenmeier mit Rückflusskühler und grossem Rührfisch werden 5,8 g (80 mMol) Vinyläthyläther, 360 mg (1,94 mMol) Tributylamin und 25,28 g (120 mMol) Bromoform vorgelegt. Unter starkem Rühren werden portionenweise 40 ml 50 %ige Natriumhydroxidlösung bei RT. zugegeben. Innerhalb weniger Min. entsteht eine braune Emulsion. Nach 48 Std. wird die Reaktionslösung mit 100 ml Wasser und 100 ml Äther verdünnt. Nach Trennung der beiden Phasen wird die wässrige Phase 2mal mit 50 ml Äther extrahiert, und die vereinigten Ätherphasen werden 2mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat ge-

* eigene neue Vorschrift

trocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei 25°/60 Torr eingeengt.
Das braune Rohprodukt wird bei 0,2 Torr/25° destilliert und danach an 500 g Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel verwendet man solange Petroläther, bis alles Bromoform eluiert ist, dann wird mit einem Gemisch von Petroläther : Methylenchlorid 4 : 1 gearbeitet: 8 g (41 %) farbloses, öliges Cyclopropan **3b**.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2.009–0.78 und 2.621–0.80) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

1 *J. Krebs, A. Weber* und *M. Neuenschwander:* Chimia *35* (1981).
2 *A. S. Kende* und *P. T. Izzo:* J. Amer. Chem. Soc. *86* (1964) 3587; *87* (1965) 1609.
3 *E. D. Bergman* und *I. Agranat:* J. Amer. Chem. Soc. *86* (1964) 3587; Tetrahedron *22* (1966) 1275.
4 *Y. Kitahara* und *M. Fumaniza:* Bull. Chem. Soc. Japan *37* (1964) 1897;
M. Ueno, I. Murata und *Y. Kitahara:* Tetrahedron Letters *1965*, 2967.
5 *T. Eicher* und *K. Eiglmeier:* Chem. Ber. *104* (1971) 605.
6 *R. Gompper, H. U. Wagner* und *E. Kutter:* Chem. Ber. *101* (1968) 4123;
R. Gompper, E. Kutter und *H. U. Wagner:* Angew. Chem. *78* (1966) 545.
7 *T. Eicher* und *A. Löschner:* Z. Naturforschung *b 21* (1966) 295; *T. Eicher* und *N. Pelz:* Chem. Ber. *103* (1970) 2647; Tetrahedron Letters *1974*, 1631.
8 *B. Fölisch* und *P. Bürgle:* Tetrahedron Letters *1965*, 2661.
9 *A. S. Kende, P. T. Izzo* und *P. T. Mac Gregor:* J. Amer. Chem. Soc. *88* (1966) 3359.
10 *H. Prinzbach, D. Seip* und *U. Fischer:* Angew. Chem. *77* (1965) 258;
H. Prinzbach und *U. Fischer:* Helv. Chim. Acta *50* (1967) 1669;
H. Prinzbach: Pure and Appl. Chem. *28* (1971) 281.
11 *W. M. Jones* und *R. S. Pyron:* J. Amer. Chem. Soc. *87* (1965) 1608; Tetrahedron Letters *1965*, 479.
12 *H. Schaltegger, M. Neuenschwander* und *D. Meuche:* Helv. Chim. Acta *48* (1965) 955;
R. Kyburz, H. Schaltegger und *M. Neuenschwander:* Helv. Chim. Acta *54* (1971) 1037;
M. Neuenschwander und *R. Iseli:* Helv. Chim. Acta *60* (1977) 1061.
13 *W. K. Schenk, R. Kyburz* und *M. Neuenschwander:* Helv. Chim. Acta *58* (1975) 1099.
14 *M. Neuenschwander* und *A. Frey:* Chimia *28* (1974) 119.
15 *M. Neuenschwander* und *W. K. Schenk:* Chimia *29* (1975) 215.
16 *W. E. Billups, A. J. Blakeney* und *W. T. Chamberlain*, J. Org. Chem. *41* (1976) 3771.
17 *D. Seyferth* et al.: J. Amer. Chem. Soc. *87* (1965) 4259;
D. Seyferth und *B. Prokai:* J. Org. Chem. *31* (1966) 1702.
18 *M. C. Deem:* J. Chem. Soc. *D 1969*, 993.
19 *V. S. Aksenov, V. A. Filimoshkina:* Chem. Abstr. *83* (1975) 147154.
20 *M. Makosza* in: Modern Synthetic Methods *1976* (Ed. R. Scheffold), Schweiz. Chemiker-Verband.
21 *K. L. Williamson* und *C. R. Nicholson:* J. Org. Chem. *86* (1964) 762.

Sur la formation «prébiotique» de peptides. Influence d'azoles non condensés et particulièrement du triazole-1,2,4 sur la condensation d'acides α-aminés en milieu aqueux par les polyphosphates *

En hommage au Professeur Emile Cherbuliez à l'occasion de son 90e anniversaire

J. Rabinowitz** et A. Hampaï***

Centre universitaire d'écologie humaine et des sciences de l'environnement, Université de Genève, CH-1211 Genève 4.

Abstract

With the addition of 1,2,4-triazole or imidazole to aqueous solutions 0.1 M in glycine and 0.1 M in trimetaphosphate at room temperature, *p*H range 6.7–8.9, the yield of triglycine is improved by a factor of 10 to 20; the best yields are obtained with 1,2,4-triazole. The yield of triglycine rises with the concentration of added 1,2,4-triazole. At *p*H 9.9–10.7, as in the case of imidazole, the addition of 1,2,4-triazole has no influence on the yield of triglycine.
The *p*H range of 6.7–8.9 is compatible with that of the primitive oceans. The possible mechanisms by which the yield of triglycine is increased by imidazole and 1,2,4-triazole are discussed as well as the possible role these 2 azoles might have played during prebiotic chemical evolution.

* Reçu le 22 décembre 1980.
** Adresse pour la correspondance: Dr Joseph Rabinowitz, Université de Genève, Centre universitaire d'écologie humaine et des sciences de l'environnement, CH-1211 Genève 4.
*** Laboratoire central de chimie clinique, division de pédiatrie, Hôpital cantonal, CH-1211 Genève 4.

La formation «prébiotique» de composés peptidiques comporte deux phases: la production d'acides α-aminés et la condensation de ces derniers. La possibilité de formation d'acides α-aminés sous l'influence de décharges électriques dans une atmosphère semblable dans sa composition à celle présumée pour l'atmosphère primitive (soit composée essentiellement de $CH_4 + NH_3 + H_2O$ ou encore de $CO + N_2 + H_2O + H_2$) a déjà été mise en évidence [1, 2]. Quant à la condensation «prébiotique» de ces acides aminés en peptides, on pourrait l'envisager comme ayant eu lieu dans les océans primitifs dont le *p*H est considéré comme ayant dû être compris entre 8 et 10 [1, 3]. Effectivement, on a

constaté que, déjà à la température ordinaire, les acides α-aminés subissent en milieu aqueux dans la rangée des *p*H 7,6–8,9, en présence de polyphosphates linéaires ou cycliques, une condensation en peptides [4]. Cette réaction est nettement favorisée, tout spécialement en ce qui concerne le rendement en tripeptides, par divers dérivés hétérocycliques [5, 6] et en particulier par l'imidazole et le triazole-1,2,4 [5]. Il est très intéressant de constater que les polyphosphates aussi bien que l'imidazole sont également des produits dont la formation «prébiotique» est très probable [1, 5, 6].

Dans le présent mémoire, nous étudierons plus particulièrement l'influence du triazole-1,2,4 sur la formation de di- et de tri-peptides à partir d'acides aminés en milieu aqueux par l'action de polyphosphates et nous comparerons les nouveaux résultats avec ceux obtenus précédemment avec des azoles non condensés [5].

Dans le tableau 1, nous indiquons les conditions expérimentales et les rendements obtenus lorsqu'on ajoute certains de ces azoles à la solution aqueuse 0,1 M en glycine et 0,1 M en trimétaphosphate de Na. Remarquons que tout comme pour l'imidazole [5], il n'y a pas de formation de triglycine en présence de triazole-1,2,4 à *p*H 9,9–10,7. En ce qui concerne l'imidazole, on sait que le glycyl-1-imidazole donne des tri- et poly-peptides dans la rangée de *p*H 6 à 9 uniquement [7], ce qui nous avait conduit à émettre l'hypothèse que cet imidazolide pourrait être un produit intermédiaire de notre réaction aux *p*H 7,0–9,0 [5]. Le dérivé correspondant du triazole-1,2,4 n'a pas encore, à notre connaissance, été préparé, et par conséquent, son comportement en milieu aqueux à divers *p*H n'est pas encore connu. Mais il n'est certes pas exclu que ce composé, soit le glycyl-1-triazole-1,2,4 ou que des dérivés phosphorylés tels que le triphosphonato-1-triazole-1,2,4 ou le phosphonato-1-triazole-1,2,4 puissent se former au cours de la réaction et favoriser la formation de triglycine.

Notre méthode d'analyse par chromatographie d'une partie aliquote de chaque solution (analyseur d'acides aminés «Chromaspeak Rank Hilger» à intégrateur automatique, gradient de *p*H 2,2–11,3 environ) ne permet pas de séparer la tétraglycine éventuellement formée de la diglycine (les pics de ces deux produits sont confondus). Nous avons mis au point une méthode rapide (85 minutes environ au total) de séparation de la glycine, diglycine, triglycine, glycinamide et diglycinamide; dans la figure 1 nous représentons le chromatogramme de la solution 0,1 M en glycine, 0,1 M en trimétaphosphate et 1 M en triazole-1,2,4 après 20 jours à pH 8,6–8,9 (voir tableau 1).

Les données du tableau 1 nous permettent d'examiner l'effet de la concentration du triazole-1,2,4 sur le rendement en peptides et particulièrement en triglycine d'une part, et l'effet du *p*H sur ce rendement d'autre part. Comme dans le cas avec l'imidazole [5], le rendement en triglycine augmente lorsque la concentration en triazole-1,2,4 devient plus élevée (rendement de 7% en triglycine lorsque la solution est 1 M en triazole-1,2,4) et comme nous l'avons mentionné plus haut, il ne se forme pas de triglycine à *p*H 9,9–10,7.

On sait que l'imidazole est un catalyseur de transfert des groupements phosphate [8] et acyle [9] dans des

Tableau 1: Formation de diglycine et de triglycine, à 20° après 20 jours à *p*H 6,7–8,9 et 9,9–10,8 à partir de solutions aqueuses 0,1 M en glycine et 0,1 M en trimétaphosphate, additionnées ou non d'azoles avec ou sans $MgCl_2$ à diverses concentrations.

Composés ajoutés	*p*H du mélange	*p*H de la réaction rangée [a]	Rendement en % par rapport à la glycine initiale		
			Diglycine	Triglycine	Glycinamide
–	6,0	8,4–8,9	8,7	< 0,5	0,6
Pyrrole 0,3 M	8,2	8,2–8,6	9,2 [b]	< 0,5 [b]	0,6 [b]
Pyrazole 0,3 M	5,9	7,9–8,9	14,6 [b]	< 0,5 [b]	0,5 [b]
Imidazole 0,3 M	8,8	8,1–8,9	18,8 [b]	3,4 [b]	3,8 [b, c]
Imidazole 0,3 M + $MgCl_2$ [d] 0,1 M	~ 8,5	8,4–8,6	17,8 [b]	3,2 [b]	4,5 [b, c]
Imidazole 0,3 M	8,8	10,4–10,8	12,6 [b]	< 0,5 [b]	2,8 [b, c]
Triazole-1,2,4 0,1 M	6,0	8,3–8,9	8,7	~ 1,4	0,6
Triazole-1,2,4 1 M	6,0	8,6–8,9	19,3	7,0	3,0 [c]
Triazole-1,2,4 1 M + $MgCl_2$ [d] 0,1 M	5,4	7,6–8,9	19,4	5,7	3,5 [c]
Triazole-1,2,4 0,3 M	6,0	7,9–8,0 [e]	6,4	0,7	0,2
Triazole-1,2,4 0,3 M	6,0	8,6–8,9	19,8	4,5	2,1 [c]
Triazole-1,2,4 0,3 M + $MgCl_2$ [d] 0,1 M	5,1	6,7–8,9	23,6 [b]	5,5 [b]	3,2 [b, c]
Triazole-1,2,4 0,3 M	6,0	9,9–10,7	9,0	< 0,5	4,7

a Le *p*H est amené au début au *p*H de droite avec NH_3 conc. et ajusté tous les jours à cette même valeur avec la même solution; le chiffre de gauche représente le *p*H minimum mesuré au cours de cette période.

b Résultats tirés de [5].

c En outre, 0,5 à 1,0% de diglycinamide.

d Apparition d'un précipité de plus en plus abondant de phosphate ammoniaco-magnésien au cours de la réaction.

e La réaction en présence de triazole-1,2,4 0,3 M est nettement plus lente lorsque le *p*H maximum (chiffre de droite) en cours de réaction est de 8,0 au lieu de 8,9.

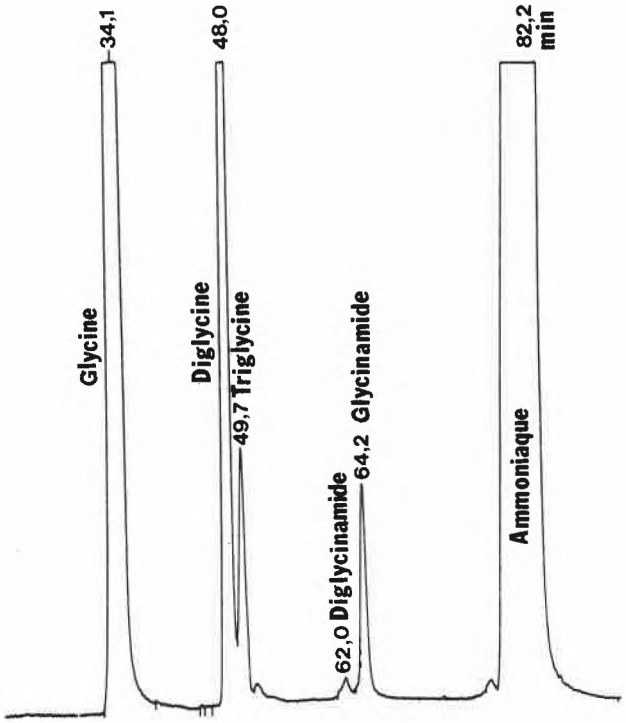


Fig. 1: Chromatogramme d'une partie aliquote provenant du mélange réactionnel aqueux glycine 0,1 M + trimétaphosphate 0,1 M + triazole-1,2,4 l M, après 20 jours à 20° et à *p*H 8,6–8,9.

réactions biochimiques modèles et son noyau joue un rôle important dans la biochimie des organismes contemporains (constituant d'acides aminés, de bases puriques, nucléosides, nucléotides, etc.); on l'obtient aussi, ainsi que certains de ses dérivés, par des réactions simulant les conditions qui auraient pu exister sur la terre primitive [10]. En ce qui concerne le triazole-1,2,4, qui est moins basique (pK_a basique = 1; pK_a acide $\sim$10) que l'imidazole (pK_a basique = 6,95, pK_a acide = 14,52), il ne joue pratiquement aucun rôle dans les processus biochimiques actuels et son éventuelle signification en chimie prébiotique ainsi que le ou les mécanismes par lesquels il active la formation de tripeptides dans la réaction décrite doivent être encore élucidés.

Le triazole-1,2,4 permet néanmoins, dans cette réaction de condensation d'acides aminés induite par le trimétaphosphate en milieu aqueux, d'obtenir des rendements encore supérieurs qu'en présence d'imidazole, et cela à température ordinaire et à des *p*H (7–9) compatibles avec celui des océans primitifs (et actuels).

Les auteurs remercient les professeurs *H. Greppin* et *P. Moeschler* de l'Université de Genève de leur intérêt pour ce travail.

Bibliographie

1 *J. Rabinowitz:* Chimia *25* (1971) 54.
2 *R. A. Kerr:* Science *210* (1980) 42.
3 *H. D. Holland:* The Chemistry of the Atmosphere and the Oceans, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 1978.
4 *J. Rabinowitz, J. Flores, R. Krebsbach* et *G. Rogers:* Nature *224* (1969) 795;
J. Rabinowitz: Helv. Chim. Acta *52* (1969) 2663; *53* (1970) 1350.
5 *J. Rabinowitz* et *A. Hampaï:* Helv. Chim. Acta *61* (1978) 1842; *62* (1979) 829; *63* (1980) 962.
6 *J. Rabinowitz* et *A. Hampaï:* Chimia *32* (1978) 465.
7 *A. L. Weber* et *J. C. Lacey,* jr.: Biochim. Biophys. Acta *349* (1974) 226.
8 *A. L. Weber* et *J. C. Lacey,* jr.: J. Mol. Evolution *6* (1975) 309.
9 *E. Stephen-Sherwood, E. Odom* et *J. Oro:* J. Mol. Evolution *1* (1971) 112; *3* (1974) 323; etc.
10 *J. P. Ferris, R. A. Sanchez* et *L. E. Orgel:* J. Mol. Biology *33* (1968) 693; etc.