

SUMMARY.

The complete crystal structure of monoclinic basic copper nitrate was determined by means of *Patterson*-, trial and error- and *Fourier*-methods. The lattice constants, space group and atomic coordinates are tabulated on p. 383. The Cu atoms form a pseudo-hexagonal net (001) with Cu—Cu = 3,03 resp. 3,17 Å. Each Cu_I is surrounded by 2 OH_I, 2 OH_{II} and 2 O_I (of NO₃-groups) at the distances 2,00, 2,08 and 2,35 Å (deformed octahedron); each Cu_{II} in an analogous way by 4 OH_{II}, 1 O_I and 1 OH_I at 2,05, 2,18 and 2,27 Å. The structure shows layers of octahedra (of the *C*6-type) CuX_{6/3} = CuX₂ (X = OH_I, OH_{II}, O_I). The distance OH_{II}—O_{II} is 2,46—2,60 Å and is interpreted as a hydrogen bond O—H_{II}···O_{II}. The layers of octahedra are linked together by these H-bonds via the NO₃-groups, which are nearly normal to the layer planes. Contrary to many layer structures this compound is optically positive, apparently a result of the position of the nitrate groups. The crystal structure is isotypical with the basic copper bromide.

Mineralogisch-petrographisches Institut,
Abt. für Kristallographie und Strukturlehre,
Universität Bern.

47. Über Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5')

von Martha Trissler und B. Prijs.

(19. XII. 51.)

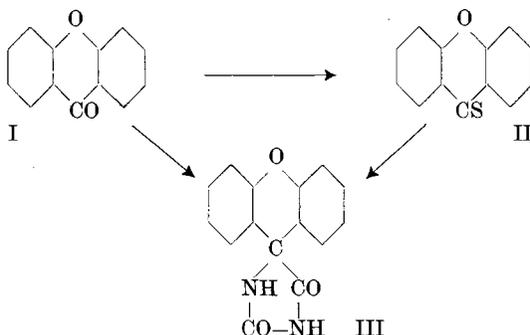
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über spirocyclische Hydantoine, über die wir noch berichten werden, interessierten wir uns für die Eigenschaften von Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5') (III). Bei Versuchen, diese Verbindung mit Xanthon (I) als Ausgangsmaterial zu synthetisieren, zeigte es sich, dass die Hydantoin-synthese unter den üblichen Bedingungen¹⁾ nicht zum Ziel führt.

H. R. Henze und Mitarb.²⁾ geben nun ein Verfahren an, nach welchem sonst schwer zugängliche Hydantoine in guter Ausbeute darstellbar sind. Sie ersetzen den verdünnten Alkohol als Lösungsmittel durch Acetamid und erhitzen die Reaktionsmischung im Autoklav.

¹⁾ Zur Methode vgl. *H. Th. Bucherer & V. A. Lieb*, J. pr. 141, 26 (1934).

²⁾ *H. R. Henze & L. M. Long*, Am. Soc. 63, 1936 (1941); *H. R. Henze & L. G. Nunn*, J. Org. Chem. 12, 543 (1947).

Nach diesem Verfahren gelang uns die Darstellung des gesuchten Hydantoins III aus Xanthon (I), jedoch nur mit einer Ausbeute von 3%.



Die Schwierigkeiten bei der Darstellung des Hydantoins hängen wohl mit der geringen Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe im Xanthon zusammen. So gelingt es z. B. nicht, das Oxim oder das Phenylhydrazon des Xanthons auf dem üblichen Weg darzustellen. Man erhält diese Derivate auf dem Umweg über das Xanthion (II)¹⁾.

Es lag daher nahe, auch die Darstellung des Hydantoins (III) mit Xanthion (II) an Stelle von Xanthon (I) als Ausgangsmaterial zu versuchen. Tatsächlich gelang es, das Hydantoin nach diesem Verfahren auch beim Arbeiten in verdünntem Alkohol zu isolieren, wenn auch nur in sehr kleiner Ausbeute. Bessere Resultate (4,8% d. Th.) erhielt man beim Arbeiten in verdünntem Alkohol unter Druck. Schliesslich ersetzten wir auch in diesem Fall den Alkohol durch Acetamid und konnten damit die Ausbeute an Hydantoin auf 13% d. Th. steigern.

Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge.

Experimenteller Teil.

a) Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5') (III) aus Xanthon (I) in Acetamid. 4,9 g Xanthon (I)²⁾ wurden in 100 g geschmolzenem Acetamid suspendiert, mit 4,5 g KCN versetzt und gerührt, bis fast alles KCN aufgelöst war. Nach Zugabe von 14,4 g Ammoniumcarbonat wurde die Mischung im Autoklav 15 Std. auf 60–70°, dann 22 Std. auf 100–110° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in 350 cm³ Wasser suspendiert und mit konz. HCl angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde in 2-n. NaOH suspendiert, vom Ungelösten abgetrennt und das Filtrat mit HCl angesäuert; Rohausbeute 0,39 g. Reinigung siehe unten. Reinausbeute 200 mg (3% d. Th.), Smp. 310° (Zers.).

4,139 mg Subst. gaben 10,22 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O

C₁₅H₁₀O₂N₂ Ber. C 67,66 H 3,79% Gef. C 67,38 H 4,00%

b) Aus Xanthion (II) in verdünntem Alkohol. Zu einer Lösung von 5,5 g Xanthion³⁾ in 150 cm³ Alkohol gab man eine Suspension von 5 g KCN und 11 g Ammonium-

¹⁾ C. Graebe & P. Röder, B. **32**, 1690 (1899).

²⁾ Org. Synth., Coll. Vol. I, 537.

³⁾ R. Meyer & J. Szanecki, B. **33**, 2580 (1900).

carbonat in 35 cm³ Wasser, erhitzte 20 Std. auf ca. 65° und dann 5 Std. auf ca. 90° am Rückfluss. Nach Erkalten schieden sich 2,5 g Xanthion ab. Das eingeeengte Filtrat ergab bei Wasserzusatz 1,7 g einer Mischung von Xanthon und Xanthion. Beim Ansäuern des Filtrats hiervon mit konz. HCl erhielt man 100 mg eines braunen Produkts. Es wurde in 2-n. NaOH gelöst, filtriert, das Filtrat mit Tierkohle gelinde erwärmt, filtriert und mit HCl angesäuert. Aus Alkohol-Wasser kristallisierte die so erhaltene Substanz in farblosen Nadeln vom Smp. 301,5° (Zers.). Reinausbeute 20 mg (0,3% d. Th.).

3,132 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (25°, 749 mm)

C₁₅H₁₀O₃N₂ Ber. N 10,52 Gef. N 10,49%

c) Aus Xanthion (II) in verdünntem Alkohol im Rohr. Eine Suspension von 2,5 g Xanthion, 2,3 g KCN und 5 g Ammoniumcarbonat in 30 cm³ 50-proz. Alkohol wurde im Bombenrohr 3 Std. auf 75° und dann 20 Std. auf 105° erwärmt. Der Rohrinhalt wurde in 200 cm³ 2-n. NaOH gegossen usw. (siehe oben). Ausbeute an Hydantoin III 150 mg (4,8% d. Th.), Smp. über 290° (Zers.).

4,398 mg Subst. gaben 10,96 mg CO₂ und 1,47 mg H₂O

2,370 mg Subst. gaben 0,223 cm³ N₂ (23°, 751 mm)

C₁₅H₁₀O₃N₂ Ber. C 67,66 H 3,79 N 10,52%

Gef. „ 68,01 „ 3,74 „ 10,72%

d) Aus Xanthion (II) in Acetamid. 5 g Xanthion wurden in 100 g flüssigem Acetamid suspendiert und mit 4,5 g KCN und 14 g Ammoniumcarbonat versetzt. Die Mischung wurde im Autoklav 30 Std. auf 100–110° erwärmt und dann, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Reinausbeute an Hydantoin III 0,8 g (13% d. Th.), Smp. 310° (Zers.), Misch-Smp. mit dem unter a) beschriebenen Produkt ohne Depression.

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5') wurde ausgehend von Xanthon oder von Xanthion synthetisiert.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

48. Chloration du cyclohexane.

Un nouvel isomère de l'hexachlorocyclohexane

par Roland Jaunin et Angélo Germano.

(17 XII 51)

On sait que l'addition de chlore au benzène donne un mélange d'hexachlorocyclohexanes, dont on a pu isoler jusqu'à maintenant cinq stéréoisomères: α , β , γ , δ et ε . A la suite des travaux de *Bastiansen, Ellefsen & Hassel*¹⁾, leurs configurations semblent actuellement bien établies.

D'autre part, il est également possible d'obtenir des hexachlorocyclohexanes par photochloration du cyclohexane. Du mélange

¹⁾ Research (London) 2, 248 (1949).