

$S_5^{2-} \rightleftharpoons HS_5^- \rightleftharpoons H_2S_5$ were obtained readily, furnishing the pK's of H_2S_5 . The solutions of the lower polysulfides, however, do not contain simply the anions present in the lattice of the solid salt. As soon as the solid salts are dissolved disproportionation reactions take place giving rise to mixtures. From the protonation curves of these mixtures—taken with the streaming device mentioned—their composition can be deduced, and it was found that all solutions contain the ions OH^- , SH^- , S_4^{2-} and S_5^{2-} . The ions S_2^{2-} and S_3^{2-} were never detected. The equilibrium between mono-, tetra- and pentasulfide has been elucidated and the pK's of H_2S_4 have been obtained. The results have been checked with photometric measurements on the polysulfide solutions.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

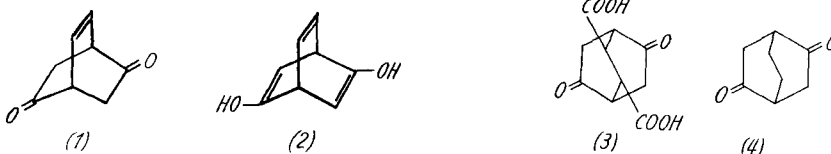
170. Struktur und UV.-Absorption von Bicyclo[2, 2, 2]octen-2,5-dion

Bicyclo[2, 2, 2]octan-Reihe. 5. Mitteilung

von C. A. Grob und A. Weiss¹⁾

(7. VI. 60)

Das im Titel genannte β, γ -ungesättigte Diketon (1) ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. So ist einmal die Geometrie der Molekel derart, dass mit einer Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen und der olefinischen Doppelbindung bei der Lichtabsorption gerechnet werden kann. Vor einiger Zeit ist nämlich in diesem Laboratorium gefunden worden, dass gewisse im üblichen Sinne unkonjugierte β, γ -ungesättigte Ketone zwischen 200 und 212 $m\mu$ eine starke UV.-Absorptionsbande aufweisen, welche bei gesättigten Carbonylverbindungen fehlt²⁾. Diese zusätzliche Absorption β, γ -ungesättigter Ketone ist kürzlich von LABHART & WAGNIÈRE³⁾ quantentheoretisch untersucht und als «charge transfer»-Bande gedeutet worden.



Zudem ist in letzter Zeit wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die langwellige Bande β, γ -ungesättigter Ketone ($n \rightarrow \pi$ Übergang) um 290 $m\mu$ im Vergleich zu unkonjugierten und α, β -konjugierten Ketonen erheblich verstärkt ist⁴⁾. Wie COOKSON & WARIYAR⁵⁾ an Hand einer Reihe von Modellen gezeigt haben, tritt diese Verstärkung vor allem dann auf, wenn die p -Funktionen der C-Atome 1 und 3 im

¹⁾ Auszug der Dissertation A. WEISS, Basel 1960.

²⁾ Vgl. Dissertation A. GAGNEUX, Basel 1957.

³⁾ H. LABHART & G. WAGNIÈRE, *Helv.* **42**, 2219 (1959).

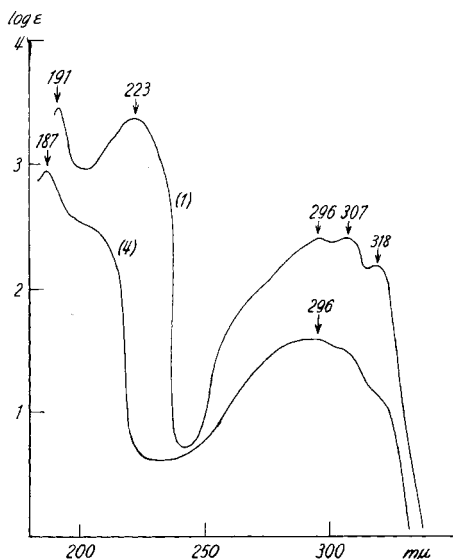
⁴⁾ P. D. BARTLETT & B. E. TATE, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2473 (1956).

System $O=C_1-C_2-C_3=C$ aus räumlichen Gründen überlappen. Diese Bedingung ist im ungesättigten Diketon (1) zweimal erfüllt.

Abgesehen von der Lichtabsorption ist das ungesättigte Diketon (1) im Zusammenhang mit der Elektronenstruktur des Bicyclo[2,2,2]2,5,7-octatriens (2) (H statt OH), welches ganz kürzlich von ZIMMERMAN & PAUFLER⁶⁾ hergestellt wurde, von Interesse. Bekanntlich hat HINE⁷⁾ vor einigen Jahren darauf hingewiesen, dass diesem Trien möglicherweise die zusätzliche Stabilität des sogenannten aromatischen Zustandes zukommt. Im Falle des ungesättigten Diketons (1) war daher mit der Möglichkeit einer merklichen Enolisierung zum 2,5-Dihydroxy-bicyclo[2,2,2]2,5,7-trien (2) zu rechnen.

Das ungesättigte Diketon (1) konnte durch milde oxydative Decarboxylierung⁸⁾ der bekannten 2,5-Dioxo-bicyclo[2,2,2]octan-7,8-dicarbonsäure (3)⁹⁾ mit Bleitetraacetat in Acetonitril hergestellt werden. Die Ausbeute an kristalliner Verbindung (1) vom Smp. 99° war allerdings gering, was teils durch ihre grosse Wasserlöslichkeit bedingt ist. Die Hydrierung über Palladium führte zum bekannten gesättigten Diketon (4)¹⁰⁾.

Das UV-Spektrum von (1) in Cyclohexan (vergl. Figur) zeigt tatsächlich eine starke «charge transfer»-Bande und zwar bei 223 m μ ($\log \epsilon = 3,36$). Es handelt sich um die längstwellige Bande dieser Art, welche wir bisher bei β, γ -ungesättigten Keto-



UV.-Absorptionsspektren der Verbindungen (1) und (4) in Cyclohexan

⁵⁾ R. C. COOKSON & N. S. WARIYAR, J. chem. Soc. 1956, 2302; hier weitere Literatur.

⁶⁾ H. E. ZIMMERMAN & R. M. PAUFLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 1514 (1960). Wir danken Herrn Prof. ZIMMERMAN für die vorzeitige Bekanntgabe seiner Resultate.

⁷⁾ J. HINE *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 77, 594 (1955).

⁸⁾ C. A. GROB, M. OHTA & A. WEISS, Angew. Chem. 70, 343 (1958).

⁹⁾ R. C. COOKSON & N. S. WARIYAR, Chemistry & Ind. 1955, 915; K. TAKEDA, K. KITAHONUKI & K. IGARASHI, Pharm. Bull. Japan 4, 869 (1956).

¹⁰⁾ P. C. GUHA & C. KRISHNAMURTHY, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1374 (1939).

nen beobachtet haben. Zudem ist die $n \rightarrow \pi$ -Bande im 300 $m\mu$ -Bereich ungewöhnlich stark, wie der Vergleich mit dem Spektrum des Bicyclo-[2,2,2]octan-2,5-dions (4) zeigt, und sie ist in zwei Maxima bei 296 und 307 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,41$) aufgelöst. Diese hohe Extinktion ist auf Grund der Nichtkoplanarität der $>C=C<$ und $>C=O$ Gruppen⁵⁾ und der dadurch bedingten Überlappung eines nichtbindenden p -Orbitals des Sauerstoffatoms mit dem π -Orbital der olefinischen Doppelbindung zu erwarten³⁾. Es ist bezeichnend, dass das IR.-Spektrum des ungesättigten Diketons (1) eine normale Carbonylbande bei 5,75 μ aufweist, im Grundzustand somit keine merkliche Wechselwirkung der Olefin- und Carbonyl-Funktionen nachweisbar ist.

Obwohl die UV.- und IR.-Spektren¹¹⁾ sowie das Fehlen einer Ferrichlorid-Reaktion gegen eine merkliche Enolisierung des ungesättigten Diketons (1) zum Dienol (2) sprachen, wurde zur Bestätigung das Kernresonanz-Spektrum (Varian) in CCl_4 bei 60 Megahertz genau untersucht¹²⁾. Dieses zeigte die drei für die Struktur (1) zu erwartenden, aufgespaltenen Banden der Methylen-, Brückenkopf- und Olefin-Protonen bei 251 Hz, 189 Hz und -1 Hz (bezogen auf externes Benzol in einer Kapillare) im Verhältnis 2:1:1.

Die Trienstruktur (2) besitzt somit nicht genügend Delokalisierungsenergie, um zwei Carbonylgruppen merklich zu enolisieren. Es ist nun aufschlussreich, dass nach den Berechnungen von ZIMMERMAN⁶⁾ das Bicyclooctatrien (2) (H statt OH), selbst überhaupt keine Delokalisierungsenergie aufweisen und sich also wie ein echtes Trien verhalten sollte.

Wir danken der CIBA AKTIENGESellschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimentelles. – Die UV.-Spektren wurden nach der von REICHSTEIN und Mitarb.¹³⁾ beschriebenen Methodik auf einem modifizierten BECKMAN-DK-2-Spektrophotometer gemessen.

Decarboxylierung der Bicyclo [2,2,2]2,5-dioxo-7,8-dicarbonensäure (3). 2,26 g (0,01 Mol) Dicarbonsäure (3)⁹⁾ wurden in 10 ml Acetonitril und 1,6 g (0,02 Mol) abs. Pyridin unter gutem Rühren suspendiert. Nach Zugabe von 4,43 g (0,01 Mol) Bleitetraacetat bildete sich ein Niederschlag, wobei unter Temperaturanstieg die CO_2 -Entwicklung in Gang kam. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur beendeten CO_2 -Entwicklung (30 bis 38% der Theorie) bei 50° gehalten, dann mit 30 ml kalter verdünnter Salpetersäure gelöst und die klare Lösung während 24 Stunden mit Äther in einem KUTSCHER-STEUDEL-Apparat extrahiert.

Die ätherische Phase wurde fünfmal mit 2–4 ml 50-proz. Kalilauge extrahiert, anschließend mit gesättigtem Ammoniumsulfat gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der gelbliche feste Rückstand wurde aus Äther-Petroläther kristallisiert und lieferte 7 bis 10% Bicyclooctendion (1), Smp. 85–90° (Vakuumkap.). Nach zweimaliger Sublimation bei 80°/11 Torr Smp. 97–99°. Für die Analyse und Spektren wurden frisch sublimierte Proben der hygroskopischen Substanz verwendet. $\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$ 219 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,30$) und 296 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,49$); $\lambda_{\max}^{CS_2}$ 3,26, 14,78 μ (*cis*-CH=CH-), 5,75 μ (C=O).

$C_8H_8O_2$ (136,14) Ber. C 70,57 H 5,93% Gef. C 70,70 H 6,02%

Aus dem obigen KOH-Auszug wurden durch Ansäuern und Extraktion mit Äther 0,23 g (10%) der Dicarbonsäure (3) zurückgewonnen.

¹¹⁾ Das IR.-Spektrum von (1) in $6,5 \cdot 10^{-2}M$ CS_2 -Lösung zeigte in einer 0,2 mm Zelle keine Hydroxylbande im 3μ -Bereich. In einer 1,0-mm-Zelle trat eine schwache Bande bei 2,87 μ auf, welche sich aber als Oberschwingung der Carbonylbande bei 5,75 μ erwies.

¹²⁾ Wir verdanken das Kernresonanzspektrum Herrn Dr. R. ZÜRCHER, CIBA AG., Basel, welcher eine eingehende Diskussion dieser Untersuchung an anderer Stelle veröffentlichen wird.

¹³⁾ K. STICH, G. ROTZLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 42, 1480 (1959).

Bicyclo[2,2,2]octan-2,5-dion (4). 0,05 g (1) wurden in 3 ml Äthanol über 0,025 g 10-proz. Palladium-Kohle hydriert (Aufnahme 1 Moläqu.). Der nach Filtration und Eindampfen erhaltene Rückstand wurde bei 160°/11 Torr sublimiert und schmolz bei 203–205° (Vakuumkap.); Lit. Smp. 205–206°¹⁰).

SUMMARY

Bicyclo[2,2,2]7-octene-2,5-dione (1), prepared by oxidative decarboxylation of the dicarboxylic acid (3), shows a relatively intense UV.-absorption band at 223 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,36$), which is ascribed to internal charge transfer. An unusually strong band ($n \rightarrow \pi$ -transition), characteristic of non-planar β,γ -unsaturated ketones and resolved into two peaks at 296 and 307 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,41$) respectively, is also present.

The UV.-, IR.- and NMR.-spectral properties indicate the absence of enolisation of (1) to 2,5-dihydroxy-bicyclo[2,2,2]2,5,7-octatriene (2).

Organisch-chemische Anstalt
Universität Basel

171. Allylierung von Natriumphenolat mit radioaktivem Allylbromid¹⁾

von R. Barner und H. Schmid

(7. VI. 60)

In den letzten Jahren hat das Studium der Alkylierung von ambidenten Ionen, namentlich Phenolat-Ion, grosses Interesse gefunden und zu einer – allerdings erst teilweisen – Abgrenzung der Faktoren geführt, die einmal Sauerstoff-, das andere Mal Kohlenstoff-Alkylierung begünstigen. Bei der Allylierung der Alkalisalze von Phenolen in solch unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Toluol, in denen die Salze schwer bis unlöslich sind, also unter den schon von CLAISEN²⁾ gefundenen Bedingungen, tritt neben Ätherbildung vorzugsweise ortho-C-Allylierung ein; aus 6-Alkyl- und 2,6-Dialkyl-phenolaten bilden sich auch die entsprechenden 2-Allyl-2,4-cyclohexadienone^{3) 4) 5)}. p-Allylphenole treten nur in sehr kleiner Menge auf, wie sich gas-chromatographisch zeigen lässt⁶⁾. KORNBLUM & LURIE⁵⁾ haben in einer eindrucksvollen Arbeit gezeigt, dass Heterogenität der Reaktionsmischung den dominanten Faktor für die ortho-Allylierung darstellt. Mit den in den oben erwähnten sowie in polareren Lösungsmitteln (Alkohole, Aceton) gelösten Phenolatsalzen erhält man praktisch nur Allyläther.

Die vorliegende Arbeit behandelt in erster Linie die Umsetzung von Allylbromid-[3-¹⁴C] mit Natriumphenolat in Benzol. Als Ausgangsmaterial für das signierte Allyl-

¹⁾ Versuche mit ¹⁴C: 17. Mitteilung.

²⁾ L. CLAISEN, *Angew. Chem.* **36**, 478 (1923); L. CLAISEN, F. KREMERS, F. ROTH & E. TIETZE, *Liebigs Ann. Chem.* **442**, 210 (1925).

³⁾ D. Y. CURTIN & R. J. CRAWFORD, *Chemistry & Ind.* **1956**, 313; *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3156 (1957).

⁴⁾ D. Y. CURTIN, R. J. CRAWFORD & M. WILHELM, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1391 (1958).

⁵⁾ N. KORNBLUM & A. P. LURIE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2705 (1959).

⁶⁾ In kleinen Mengen treten unter den Reaktionsprodukten aus der Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenolat in Benzol noch 2-Allylphenyl-allyläther, 2,6-Diallylphenyl-allyläther, 2,6-Diallylphenol und 6,6-Diallyl-2,4-cyclohexadienon auf.