

Après une distillation fractionnée d'un échantillon huileux obtenu à partir de la deuxième fraction de la chromatographie (benzène) et des cristallisations répétées, on a isolé un *hydrocarbure anthracénique*, resté non identifié (VIII): paillettes fluorescentes, F. 126–127,5° (méthanol).

$C_{22}H_{26}$ (290,45) Calc. C 90,98 H 9,02% Tr. C 91,38 H 8,81%

Environ 20 ml de gaz se sont dégagés pendant la réaction et ont été identifiés comme étant de l'isobutène par chromatographie en phase gazeuse.

SUMMARY

The reaction of anthracene anions with methyl iodide, ethyl bromide, isopropyl bromide and tert.-butyl bromide has been investigated. 9,10-Dihydroanthracene derivatives and 1,2-dihydroanthracene derivatives have been identified and isolated among the reaction products. The spontaneous degradation of the highly sterically hindered 9,10-di-(tert.-butyl)-9,10-dihydroanthracene is shown to give 9-(tert.-butyl)-9,10-dihydroanthracene. The mechanism of reaction is discussed.

Cyanamid European Research Institute,
Cologne, Genève

244. Identification spectroscopique du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène

par R. Gerdil et E. A. C. Lucken

(28 IX 61)

Dans une récente étude¹⁾ sur l'action de l'iodure de méthyle sur l'antracène disodé dans le dioxanne, la structure du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène a été attribuée à l'un des produits (I) de la réaction. Les dérivés dihydro-1,2-anthracéniques étant relativement peu connus et le diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène n'ayant pas été décrit antérieurement, nous avons jugé utile d'exposer nos arguments structuraux dans un mémoire séparé.

L'analyse du composé et son mode de formation en font certainement un diméthyl-dihydroanthracène. Les différences d'énergie de résonance entre l'antracène et les divers dihydroanthracènes rendent très improbables toutes structures autres que celles résultant d'une addition en 9,10, en 1,2 ou en 1,4. Les isomères *cis* et *trans* du diméthyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène sont connus – et en fait l'un d'eux a été isolé dans la réaction qui nous concerne – mais I s'en distingue et par son F. et par son spectre d'absorption UV. Il reste donc à choisir entre les structures dihydro-1,2- et dihydro-1,4-anthracéniques.

WATERS *et al.*²⁾ ont décrit un composé qu'ils considèrent comme étant du dibenzyl-1,2-diphényl-9,10-dihydro-1,2-anthracène, sans toutefois fonder leur attribution sur des arguments très rigoureux. Le spectre d'absorption UV. de ce composé ressemble cependant fortement au spectre d'absorption UV. de I, compte tenu du déplacement bathochrome dû à la présence des groupes phényle en 9,10. ETIENNE³⁾ a aussi décrit

¹⁾ R. GERDIL & E. A. C. LUCKEN, *Helv.* 44, 1966 (1961).

²⁾ A. L. J. BECKWITH, R. O. C. NORMAN & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* 1958, 171.

³⁾ A. ETIENNE & J. WEILL-RAYNAE, *Bull. Soc. chim. France* 1953, 1136.

deux composés, l'hydroxy-1-tétraphényl-2,2,9,10-dihydro-1,2-anthracène et l'hydroxy-1-pentaphényl-1,2,2,9,10-dihydro-1,2-anthracène, dont les spectres d'absorption UV. présentent une structure analogue. La Fig. 2 illustre ces cas particuliers et offre également une comparaison avec les bandes d'absorption UV. de certains homologues éthylés, isopropylés et tert.-butylés; il en découle que les dérivés dihydro-1,2-anthracéniques peuvent être caractérisés par leur spectre d'absorption UV.

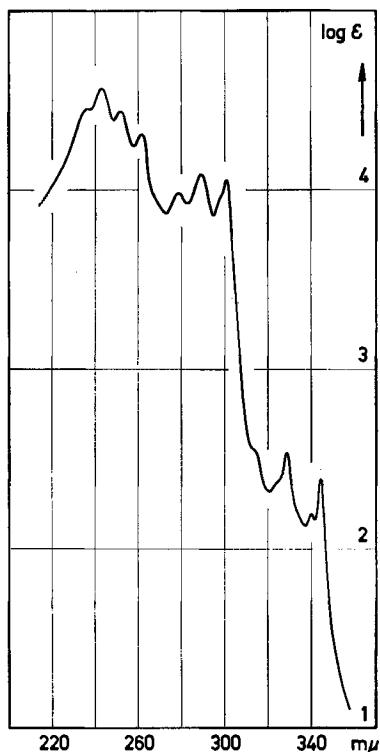


Fig. 1. Spectre d'absorption UV. du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène dans l'éthanol (10^{-3} M).

La Fig. 2 fait ressortir le peu de ressemblance entre le spectre d'absorption de I et ceux du naphthalène⁴⁾ et du dihydro-1,4-anthracène⁵⁾. Ces remarques sont autant d'arguments en faveur de la structure dihydro-1,2-anthracénique.

Cette structure a été finalement confirmée sans ambiguïté par le spectre de résonance magnétique nucléaire de I (Fig. 3).

Le spectre n'a pas la symétrie attendue pour un dérivé dihydro-1,4-anthracénique, à axe (isomère *trans*) ou plan (isomère *cis*) de symétrie perpendiculaire à la liaison éthylénique. I ne peut donc être un dérivé du dihydro-1,4-anthracène. Par contre la distribution des raies est en complet accord avec celle attendue pour le diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène. Ainsi il y a, correspondant à deux groupes méthyle distincts, deux doublets produits par un couplage avec le proton tertiaire sur le C adjacent. Le

⁴⁾ E. CLAR, *Spectrochimica Acta* 4, 116 (1950).

⁵⁾ J. JADOT, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège* 23, 69 (1954).

spectre des protons vinyliques consiste en trois doublets dont les positions relatives et les intensités sont celles attendues pour la partie AB d'un spectre ABX avec $J_{AX} = 0$. Ainsi le doublet à 3,41, 3,58 a une intensité intégrée égale à l'unité et est attribué au proton en position 4 couplé avec le proton en position 3. Les deux doublets à 3,96,

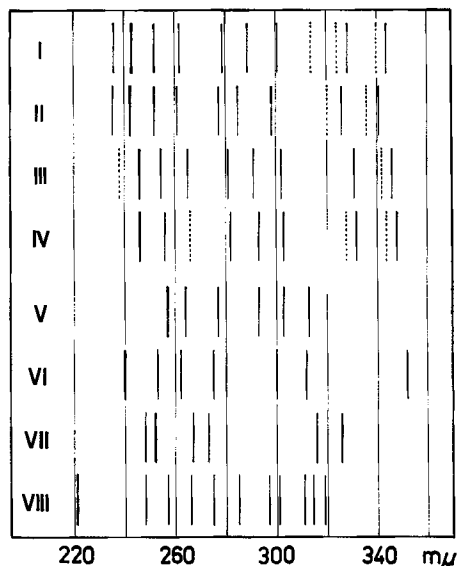


Fig. 2. Distribution des bandes d'absorption UV de divers dérivés dihydroanthracéniques dans l'éthanol. (I) diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène; (II) diéthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène; (III) diisopropyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène; (IV) di-(tert.-butyl)-1,2-dihydro-1,2-anthracène; (V) dibenzyl-1,2-diphényl-9,10-dihydro-1,2-anthracène; (VI) hydroxy-1-tétraphényl-2,2,9,10-dihydro-1,2-anthracène; (VII) dihydro-1,4-anthracène; (VIII) naphthalène

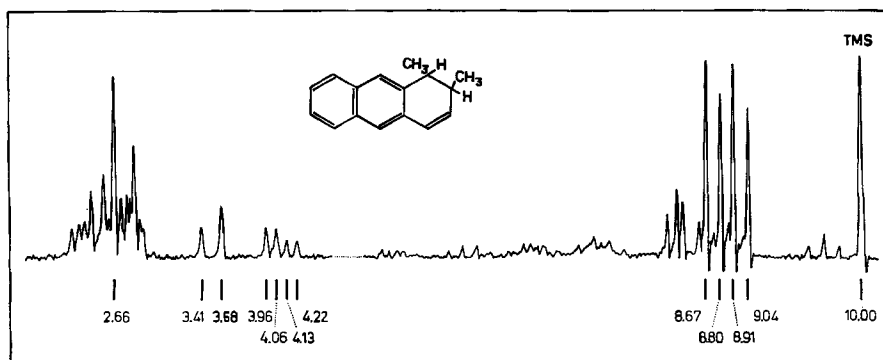


Fig. 3. Spectre de résonance magnétique nucléaire du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène.

4,06 et 4,13, 4,22 correspondent à un proton couplé avec les protons en positions 4 et 2. La résonance des protons aromatiques est conforme à la structure spectrale asymétrique et complexe que l'on attend, tandis que la résonance des deux protons tertiaires restants est étalée et complexe, car chacun d'eux est fortement couplé avec au moins

deux groupes différents de protons. On doit par conséquent attribuer à I la structure du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène.

Les spectres de résonance magnétique ont été déterminés à l'aide d'un appareil VARIAN, modèle HR-60, sur le composé I en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence pour la mesure des déplacements chimiques.

Nous remercions le Dr J. LANCASTER, des laboratoires de l'AMERICAN CYANAMID COMPANY à Stamford, pour sa coopération dans l'obtention des spectres RMN.

Les spectres d'absorption UV. ont été déterminés en solution éthanolique avec un spectrophotomètre CARY, modèle 11.

SUMMARY

The structure of 1,2-dimethyl-1,2-dihydroanthracene has been firmly established on the basis of its nuclear magnetic resonance spectrum. It is shown that the ultraviolet absorption spectra of a series of homologous 1,2-dihydroanthracenes present common characteristic bands, which can be used for their identification.

Cyanamid European Research Institute
Cologne, Genève

245. Stoffwechselprodukte von Actinomyceten

30. Mitteilung¹⁾

Über das Ferrioxamin E; ein Beitrag zur Konstitution des Nocardamins

von W. Keller-Schierlein und V. Prelog

(3. X. 61)

Das Ferrioxamin E ist ebenso wie das vor kurzem beschriebene Ferrioxamin D₁¹⁾ ein neutraler, kristalliner Begleiter des basischen Ferrioxamins B²⁾ ³⁾ ⁴⁾. Die Absorptionsspektren im UV., Sichtbaren und IR. sowie das polarographische Verhalten sprechen dafür, dass es sich ebenso wie bei anderen Vertretern der Ferrioxamin-Gruppe um einen Eisen(III)-trihydroxamat-Komplex handelt. Die Analysen weisen auf eine Formel C₂₇H₄₅O₉N₆Fe hin, welche bei Berücksichtigung des neutralen Charakters der Verbindung auch auf Grund der Ergebnisse der Hydrolyse abgeleitet werden kann.

Das Ferrioxamin E unterscheidet sich von den bisher eingehender untersuchten Ferrioxaminen B und D₁ dadurch, dass es bei der Hydrolyse keine Essigsäure liefert. Die anderen Hydrolyseprodukte – 1,5-Diaminopentan, 1-Amino-5-hydroxyl-

¹⁾ 29. Mitt.: W. KELLER-SCHIERLEIN & V. PRELOG, *Helv.* **44**, 709 (1961).

²⁾ H. BICKEL, R. BOSSHARDT, E. GÄUMANN, P. REUSSER, E. VISCHER, W. VOSER, A. WETTSTEIN & H. ZÄHNER, *Helv.* **43**, 2118 (1960).

³⁾ H. BICKEL, G. E. HALL, W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG, E. VISCHER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **43**, 2129 (1960).

⁴⁾ Es ist in diesem Zusammenhang interessant zu erwähnen, dass nach einer Privatmitteilung von Dr. H. ZÄHNER eine Reihe von Mikroorganismen das Ferrioxamin E als einziges Sideramin produzieren.