

- [12] D. D. DAVIS, J. GIOVANELLI & T. A. P. REES, *Plant Biochemistry*, Blackwell Scientific Publ., Oxford 1964.
- [13] G. E. W. & M. WOLSTENHOLME & M. CONNOR, *Ciba Foundation Symposium on the Biosynthesis of Terpenes and Steroids*, J. & A. Churchill Ltd., London 1959; H. H. RICHARDS & J. B. HENDRICKSON, *The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1964; J. FRUTON & S. SIMMONDS, *General Biochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1958.
- [14] F. LEUTHARDT, *Lehrbuch der Physiologischen Chemie*, 14. Aufl., W. de Gruyter, Berlin 1961.
- [15] E. RAMSTAD & J. L. BEAL, *Chemistry & Ind.* 1960, 177; H. GREGORY & E. LEETE, *ibid.* 1960, 1242; E. G. GROS & E. LEETE, *ibid.* 1963, 698; *idem.*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3479 (1965); R. TSCHESCHE & G. LILLENWEISS, *Z. Naturforsch.* 19b, 265 (1964).
- [16] P. ANDREWS, L. HOUGH & J. M. PICKEN, *Phytochemistry* 4, 751 (1965).
- [17] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 34, 108 (1951); F. KAISER, *Chem. Ber.* 88, 556 (1955).
- [18] D. L. KEDDE, *Pharmac. Weekbl.* 82, 741 (1947).
- [19] R. MAULI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 40, 284 (1957).
- [20] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* 31, 2020 (1959).
- [21] E. STAHL, *Angew. Chem.* 73, 646 (1961).
- [22] A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* 18, 292 (1962).
- [23] M. PESEZ, *Ann. pharmaceut. franç.* 10, 104 (1952), und frühere Lit. daselbst.

171. Über die Reaktion substituierter Thioxanthenoxide mit Säuren

von O. Schindler, W. Michaelis und R. Gauch

(20. IV. 66)

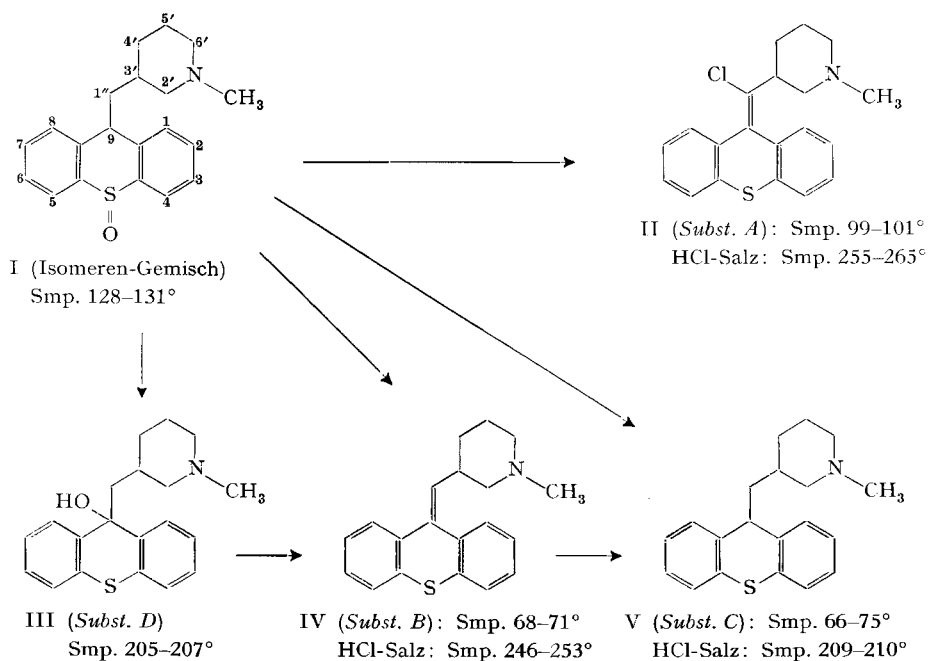
Die Oxydation von 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen-hydrochlorid (V-Hydrochlorid) mit Peressigsäure lieferte zwei stereoisomere Sulfoxide (I) [1]. Die Isomerie beruht auf der verschiedenen Lage des Sauerstoffatoms der Sulfoxidgruppe zur basischen Seitenkette an C-9 [2]. Im folgenden wird über die Reaktion dieser Sulfoxide mit konz. Salzsäure oder Acetanhydrid berichtet.

In analytischen Vorversuchen mit den reinen Isomeren hatte sich gezeigt, dass bei beiden die Reaktion gleich verläuft. Als Ausgangsmaterial diente deshalb das kristallisierte Gemisch der beiden Stereoisomeren I, das, wie sich aus dem Dünnschichtchromatogramm abschätzen liess, rund 75% des Isomeren A [2] und 25% des Isomeren B [2] enthält.

Siedende konz. Salzsäure lieferte ein Produkt, dessen Papierchromatogramm vier neue Komponenten (A, B, C und D nach absteigendem Rf-Wert geordnet) zeigte. D liess sich aus dem Gemisch der Basen durch Kristallisation isolieren, C konnte aus der Mutterlauge durch Adsorptionschromatographie an Al₂O₃ unvollständig, aber rein abgetrennt werden; die dabei erhaltenen Mischfraktionen, bestehend aus A und B mit wenig C, wurden durch Verteilungschromatographie aufgetrennt. A, B und D konnten als Basen, A, B und C als Hydrochloride kristallisiert werden. Ausbeute an reinen Reaktionsprodukten: *Subst. A* 15,5%; *Subst. B* 64%; *Subst. C* 5,1%; *Subst. D* 12,7%.

In siedendem Acetanhydrid entstand ein chromatographisch einheitliches Reaktionsprodukt, das nach Smp., Misch-Smp. und IR.-Spektrum der obigen Komponente B entsprach.

Konstitution der Reaktionsprodukte. – *Subst. C* (als Hydrochlorid $C_{20}H_{24}NClS$) erwies sich als 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen (V), dessen Struktur auf Grund der Synthesen [3] als gesichert gelten kann. *Subst. D* ($C_{20}H_{23}ONS$) zeigte im IR.-Spektrum die Absorptionen einer Hydroxylgruppe. Mit alkoholischer Salzsäure ging sie unter milden Bedingungen in das Hydrochlorid von IV über. Die Hydroxylgruppe von *Subst. D* muss also entweder am C-9 des Thioxanthen-Gerüsts oder am C-1'' zwischen Piperidin- und Thioxanthen-Ring haften. Das NMR.-Spektrum besass bei 3,20 ppm das Signal der Hydroxylgruppe, und es fehlte bei 4,10 ppm das Signal des Protons an C-9: *Subst. D* kommt somit die Konstitution III zu¹⁾. *Subst. B* ($C_{20}H_{21}NS$) zeigte im UV.-Spektrum in Alkohol oder 0,1N HCl bei 319 nm ein Absorptionsmaximum ($\epsilon = 3280$), welches in I, III und V fehlte. Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol ging *Subst. B* in V über, womit die unveränderte Anordnung der Atome



und die Lage der Doppelbindung entsprechend Struktur IV sichergestellt sind. Im NMR.-Spektrum war das olefinische Proton als Dublett bei 5,74 ppm ($J = 10$ cps) zu erkennen. *Subst. A* ($C_{20}H_{20}NClS$) zeigte wie IV im UV.-Spektrum gegenüber III und V ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 315 nm ($\epsilon = 2640$). Da im NMR.-Spektrum 8 aromatische Protonen zu erkennen waren, konnte eine Substitution der beiden Phenylkerne mit Chlor ausgeschlossen werden. Hingegen fehlten die Signale sowohl des Diphenylmethan-Protons (bei 4,10 ppm zu erwarten) als auch des olefinischen

¹⁾ Chromatographisch verhielt sich *Subst. D* wie eine auf eindeutigem Wege synthetisierte Probe von III [4]. Wir danken Herrn Dr. PETERSEN, c/o H. LUNDBECK & Co. A. S., Kopenhagen, bestens für die Überlassung des Hydrochlorides von III. Unsere Versuche zur Bildung eines Hydrochlorides von III führten stets unter Wassercrabsplattung zur Bildung des Hydrochlorides von IV.

Protons (in IV bei 5,74 ppm als Dublett). Unter der Annahme, dass das ursprüngliche Ringgerüst erhalten ist, kommt *Subst. A* die Struktur II zu²⁾.

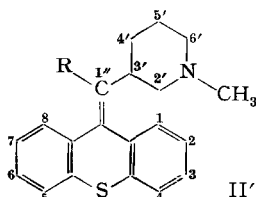
Die Reaktion von Sulfoxiden mit Säuren oder Säureanhydriden wurde mehrfach untersucht. Säureanhydride bewirken dabei die Bildung von α -Acyloxy-thioäthern («PUMMERER-Reaktion») [5]; Chlorwasserstoff verursacht entweder Reduktion zu den entsprechenden Sulfiden [6] oder führt unter Spaltung einer C-S-Bindung zu Mercaptanen bzw. Aldehyden [7]. Thioxanthenoxid geht unter den angegebenen Reaktionsbedingungen in 9-Hydroxythioxanthen über [8], während Phenothiazin-S-oxide im Phenylkern chlorierte Derivate liefern [9]. Die beschriebene Bildung von III und dessen Anhydrisierungsprodukt IV steht mit den Beobachtungen von SMILES [8] am unsubstituierten Thioxanthen in Übereinstimmung. Für die Entstehung von V können verschiedene, von SHINE [10] am Thianthrenoxid diskutierte Reaktionsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden: entweder nucleophiler Angriff von Cl⁻ an der protonierten Sulfoxidgruppe und Ablösung von HClO oder radikalische Abspaltung eines OH[•] von der protonierten Sulfoxidgruppe.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. SIMON, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich, für die Aufnahme der NMR.-Spektren und wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Die *Smp.* sind auf dem KOFLER-Block bestimmt. Die *UV.-Spektren* wurden auf einem PERKIN-ELMER-Gerät PE-137-UV registriert und die Absorptionsmaxima auf einem ZEISS-Gerät PMQ II ausgemessen. Die Aufnahme der *IR.-Spektren* erfolgte mit einem PERKIN-ELMER-Gerät PE-21 (NaCl-Prisma), die Aufnahme der *NMR.-Spektren* mit einem VARIAN-Kernresonanzspektrographen A-60 an CDCl₃-Lösungen, mit Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0$) als internem Standard. Die chemischen Verschiebungen δ (in ppm) bezeichnen die Schwerpunkte der Multiplette. Als Fließ-

²⁾ Im Unterschied zu III, IV und V war bei II das Signal der N-Methylgruppe in ein Dublett gleicher Intensität (bei 2,15 und 2,36 ppm) aufgespalten. Eine Erklärung für diese Aufspaltung bringt die Betrachtung des DREIDING-Modells von II: Das Umklappen des gewinkelten Thioxanthengerüsts wird besonders in Derivaten, die an C-9 eine exocyclische Doppelbindung tragen, infolge räumlicher Wechselwirkung zwischen dem Substituenten R an C-1'' und dem Wasserstoffatom an C-8 erschwert. Diese Behinderung wird umso stärker sein, je grösser der Rest R in II' ist; sie ist im Falle von R = H nicht feststellbar. Ausserdem bewirkt die exocyclische Doppelbindung in II' eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die Bindung



C-1''/C-3', weil dabei Wechselwirkung der Wasserstoffatome an C-2' bzw. C-4' mit dem Wasserstoffatom an C-1 eintritt. Modellbetrachtungen zeigen, dass II' bezüglich der Stellung der N-Methylgruppe zum Benzolkern des Thioxanthengerüsts in zwei bevorzugten Konformationen vorliegen kann: dabei liegt in der einen Konformation die N-Methylgruppe ungefähr in der Ebene des Benzolringes, in der anderen Konformation deutlich ausserhalb dieser Ebene. Diese beiden Lagen befinden sich wegen der aromatischen Ringströme in verschiedenen starken Magnetfeldern, was die Resonanz der Protonen bei verschiedener Feldstärke erklärt. Diese Betrachtungen führen zur Annahme, dass II ein Gemisch von zwei stereoisomeren Formen darstellt.

mittel für die *Papierchromatogramme* diente mit Formamid gesättigter Petroläther. Die Papierbogen (SCHLEICHER & SCHÜLL 2043b) wurden vor dem Auftragen der Substanz mit folgender Lösung imprägniert: 50 ml Methanol, 50 ml Formamid, 2 ml Diäthylamin, 4,0 g Ammoniumformiat. Das imprägnierte Papier wurde zwischen Filterpapier abgepresst, dann wurden die Substanzen aufgetragen.

Abkürzungen: Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid, Me = Methanol, Hn = Hexan, Pc = Petroläther (Sdp. 40–65°), W = Wasser, ML = Mutterlauge oder Mutterlaugenrückstand, PC = Papierchromatogramm.

*Reaktion von 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen-10-oxid (I) mit konz. HCl*³⁾: 20,5 g 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen-10-oxid (Isomeren-Gemisch, Smp. 128–131°) (I) wurden in 300 ml 37-proz. HCl gelöst und die dunkelrote Lösung 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde auf 500 g Eis gegossen und durch Zusatz von KOH-Lösung gegen Phenolphthalein alkalisch gestellt. Die wässrige Lösung wurde 4mal mit Chf ausgeschüttelt und die Chf-Lösungen 3mal mit 2N HCl und 1mal mit W gewaschen; über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: Rückstand 16,1 g.

Durch Zusatz von Ammoniak-Lösung stellte man die vereinigten salzsauren Lösungen und das zweite Washwasser alkalisch und schüttelte die freigesetzten Basen mit Chf aus. Der Eindampfrückstand, 4,1 g, gab aus Me-Ae 2,6 g farblose Prismen, Smp. 200–206°. PC: D = III.

13,0 g der in 2N HCl unlöslichen, in Chf löslichen Anteile wurden in 100 ml Chf und 200 ml Ae aufgeschwemmt und 4mal mit je 30 ml 2N HCl und 1mal mit 30 ml W ausgeschüttelt. Die wässrigen Lösungen passierten zwei Scheidetrichter mit je 100 ml Chf-Ae-(1:2). Nach Trocknen über Na₂SO₄ gaben die Chf-Ae-Auszüge 0,5 g Rückstand (verworfen). Die vereinigten wässrigen Anteile wurden mit Ammoniak alkalisch gestellt und durch Ausschütteln mit Chf die Basen extrahiert; 11,5 g, PC: A, B, C.

6,7 g dieser basischen Anteile chromatographierte man an 200 g basischem Al₂O₃ (WOELM, Aktivitätsstufe I). Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 700 ml Lösungsmittel (Tab. 1).

Tabelle 1. *Chromatographie an Al₂O₃ von 6,7 g des Gemisches der Substanzen A, B und C*

Fraktionen- Nummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		mg	Smp. HCl-Salz	PC
1–4	Be	2509	225–248°	A, B
5–8	Be	1648	210–230°/242–252°	A, B
9–10	Be	199	230–250°	A, B, (C)
11–14	Be-Ae-(8:2)	884	199–206°	A, B, (C)
15–17	Be-Ae-(6:4)	238	} 208–210°	C
18–19	Be-Ae-(2:8)	179		
20–22	Ae	297	} nicht untersucht	
23	Chf	61		

Trennung der Substanzen A und B durch Verteilungschromatographie: 400 g Celite 535 wurden mit der Lösung von 300 ml Fmd, 25,6 g Ammoniumformiat, 250 ml Me und 700 ml An innig vermischt und hierauf Me und An durch Erwärmen auf ca. 50° verdampft. Das in Pe suspendierte trockene Pulver füllte man in ein Verteilungschromatographie-Rohr Nr. 2 [11]. 268 mg der Fraktionen 1–8 (Tab. 1) wurden in 2 ml Pe gelöst, auf die Säule gebracht und nach dem Einfließen 3mal mit je 2 ml Pe nachgespült. Nachdem 500 ml Pe durchgeflossen waren, wurden Fraktionen zu je 50 ml aufgefangen; Durchlaufgeschwindigkeit 5 ml/Min.; Temperatur 22–24°.

³⁾ Die gleichen Produkte, wie sie unter den nachfolgend beschriebenen Reaktionsbedingungen erhalten wurden, konnten in konz. HCl bereits nach 5 Min. Kochen oder 24 Std. Stehen bei 20° neben unverändertem Ausgangsmaterial I nachgewiesen werden. Kochen in 1N HCl während 30 Min. veränderte das Sulfoxid I nicht.

Tabelle 2. Verteilungschromatographie eines Gemisches der Substanzen A und B

Fraktionen- Nummer	ml Eluat	Eindampfrückstand		
		mg	Rotfärbung mit konz. HCl	PC
1–4	200	32	(+)	A' ⁴⁾
5–9	250	66	negativ	—
10–15	300	93	+	A
16–17	100	6	negativ	—
18–23	300	50	+	B
24–30	350	196	++	B
31–42	600	135	+	B
43–44	100	34	negativ	—

Die gleiche Säule diente anschliessend zur Trennung von insgesamt 908 mg des gleichen Gemisches in zwei Portionen bei etwas schlechterer Trennwirkung.

Beschreibung der hergestellten Substanzen: Subst. A (II): Der Rückstand der Fraktionen 10–15 (Tab. 2) wurde durch Destillation im Molekularkolben bei 0,1 Torr gereinigt. Nach einem Vorlauf (nicht untersucht) bis 110° Badtemperatur destillierte die Hauptmenge zwischen 110–165° (Badtemperatur). Das farblose Destillat gab aus Hn bei –5° farblose Nadeln, Smp. 110–112°; nach dem Umkristallisieren aus Ae-Hn sank der Smp. auf 99–101° (farblose Plättchen). Im PC zeigten beide Kristallfraktionen einheitlich den Fleck A.

$C_{20}H_{20}NClS$	Ber. C 70,26	H 5,90	N 4,10	Cl 10,37	S 9,38%
(341,90)	Gef. „ 69,98	„ 5,96	„ 4,19	„ 10,52	„ 9,41%

II-Hydrochlorid: Aus An-Ae kleine Drusen von Prismen, Smp. 255–265° (Umwandlung in grössere Prismen zwischen 180–190°). Mit konz. HCl blutrote, mit DRAGENDORFF-Reagenz Nr. 92 [12] orangefarbene Färbung. UV. (0,1N HCl): λ_{max} (ϵ) bei 231 nm (19100); 313–315 nm (2640).

$C_{20}H_{21}NCl_2S$ (378,35)	Ber. C 63,48	H 5,59	N 3,70	Cl 18,74	S 8,47	Cl' 9,37%
$C_{20}H_{21}NCl_2S, \frac{1}{2} H_2O$	„ „ 62,00	„ 5,47	„ 3,62	„ 18,31	„ 8,28	„ 9,16%
(387,35)	Gef. „ 62,64	„ 5,77	„ 3,40	„ 18,21	„ 7,94	„ 10,24%

Subst. B (IV): Der Rückstand der Fraktionen 18–23 (Tab. 2) wurde im Molekularkolben bei 0,1 Torr destilliert. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen, die erste bis 130° Badtemperatur, die zweite zwischen 130–150° Badtemperatur. Die zweite Fraktion gab aus Hn bei –5° farblose Stäbchen, Smp. 68–71°. UV. (Alk): λ_{max} (ϵ) bei 230 nm (30600); 267–269 nm (14000); 319–320 nm (3280).

$C_{20}H_{21}NS$	Ber. C 78,13	H 6,88	N 4,56	S 10,42%
(307,44)	Gef. „ 77,58	„ 7,11	„ 4,44	„ 10,35%

IV-Hydrochlorid: Aus An farblose Stäbchen, Smp. 246–253° (Umwandlung in Prismen bei 220°). Mit konz. HCl blutrote, mit DRAGENDORFF-Reagenz Nr. 92 [12] orange rote Färbung.

$C_{20}H_{22}NClS$	Ber. C 69,84	H 6,45	N 4,07	Cl 10,31	S 9,32%
(343,91)	Gef. „ 69,35	„ 6,46	„ 4,06	„ 10,37	„ 9,02%

Subst. C (V): Das aus den Fraktionen 15–19 (Tab. 1) bereitete Hydrochlorid wurde aus An-Ae, dann aus Me-An umkristallisiert: farblose Platten, Smp. 209–210° (Blasen ab 205°).

$C_{20}H_{24}NClS$	Ber. C 69,44	H 6,99	N 4,05	Cl 10,25	S 9,27%
(345,92)	Gef. „ 69,49	„ 7,13	„ 3,75	„ 9,78	„ 9,13%

4) Fleck A' wurde erst nach Anreicherung durch Verteilungschromatographie sichtbar; er gab mit konz. HCl blutrote, mit DRAGENDORFF-Reagenz Nr. 92 [12] orange Färbung. Die Fraktionen 1–4 wurden nicht weiter untersucht.

5) Wir danken Herrn Prof. Dr. W. SIMON, Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, für die Bestimmung dieses Wertes.

Subst. D (III): Die aus den basischen Anteilen der Umlagerungsreaktion mit Salzsäure direkt erhaltenen Kristalle wurden aus Chf-Me umkristallisiert: farblose Prismen, Smp. 205–207°. UV. (Alk): λ_{max} (ϵ) bei 268 nm (12700). $pK_{MCS}^* = 8,17^b$.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure: 107 mg III wurden in 0,5 ml Me suspendiert und mit 3 Tropfen 15-proz. alkoholischer Salzsäure versetzt. Die blutrot gefärbte Lösung dampfte man im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in Me aufgenommen und wiederum im Vakuum eingedampft, wobei er farblos wurde; aus An-Ae farblose Plättchen, Smp. 245–252°; nach PC und Misch-Smp. identisch mit dem HCl-Salz von *Subst. B*.

Reaktion von 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen-10-oxid mit Acetanhydrid: Eine Lösung von 2,0 g 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen-10-oxid (Stereoisomeregemisch, Smp. 128–131°) (I) in 20 ml Acetanhydrid wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in 100 ml Ae aufgenommen und die Ätherlösung 4mal mit je 15 ml 2N HCl, 1 mal mit 15 ml W und 1mal mit 15 ml Sole ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: 200 mg Rückstand, verworfen. Die vereinigten wässrigen Lösungen stellte man mit Ammoniak alkalisch und schüttelte die Basen mit Chf aus. Der Rückstand der Chf-Lösung, 2,0 g, gab aus Ae-Hn 1,3 g Prismen, Smp. 65–70°; nach Umkristallisieren aus Ae-Hn Smp. 78–80°; nach Misch-Smp. und PC identisch mit *Subst. B*, erhalten aus der in Tabelle 2 beschriebenen Chromatographie. *HCl-Salz*: Aus An farblose Prismen, Smp. 195–200°/242–248°, Misch-Smp. mit dem Hydrochlorid von *Subst. B* aus dem Chromatogramm (Tab. 2) ohne Depression.

Reduktion von 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen (IV) zu 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen (V): 278 mg 9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen (IV), Smp. 72–75°, wurden in 2 ml abs. Alk gelöst, zum Sieden erhitzt und in die kochende Lösung 185 mg ca. 2 mm³ grosse Natrium-Stückchen eingetragen, wozu 30 Min. benötigt wurden. Nachher kochte man noch 15 Min., dampfte im Vakuum ein und verteilte den Rückstand zwischen W und Ae. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde 2mal mit W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 281 mg, wurde nach üblicher Methode in das HCl-Salz übergeführt; aus Me-Ae farblose Plättchen, Smp. 212–213°; nach PC, IR.-Spektrum und Misch-Smp. identisch mit V-Hydrochlorid.

SUMMARY

9-[(N-Methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen-10-oxide (I) on treatment with boiling concentrated hydrochloric acid gives mainly 9-[(N-methyl-3'-piperidyl)-methylene]-thioxanthen (IV) together with small amounts of 9-[(N-methyl-3'-piperidyl)-chloro-methylene]-thioxanthen (II), 9-hydroxy-9-[(N-methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen (III) and 9-[(N-methyl-3'-piperidyl)-methyl]-thioxanthen (V). Treatment of I with acetic anhydride yields only IV.

Forschungsinstitut Dr. A. WANDER A.G., 3001 Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. SCHINDLER, H. LEHNER, W. MICHAELIS & J. SCHMUTZ, *Helv.* **46**, 1097 (1963).
- [2] W. MICHAELIS, O. SCHINDLER & R. SIGNER, *Helv.* **49**, 42 (1966).
- [3] P. V. PETERSEN, N. LASSEN, T. HOLM, R. KOPF & I. MØLLER NIELSEN, *Arzneimittelforsch.* **8**, 395 (1958); R. CAVIEZEL, E. EICHENBERGER, F. KÜNZLE & J. SCHMUTZ, *Pharmaceut. Acta Helv.* **33**, 447 (1958).
- [4] I. MØLLER NIELSEN, W. HOUGS, N. LASSEN, T. HOLM & P. V. PETERSEN, *Acta pharmacol. toxicol.* **19**, 87 (1962).
- [5] R. PUMMERER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43**, 1401 (1910); vgl. hierzu auch neuere Arbeiten: D. WALKER & J. LEIB, *Canad. J. Chemistry* **40**, 1242 (1962); S. OAE, T. KITAO, S. KAWAMURA & Y. KITAO, *Tetrahedron* **19**, 817 (1963); S. OAE, T. KITAO & S. KAWAMURA, *ibid.* **19**, 1783 (1963); H. D. BECKER, *J. org. Chemistry* **29**, 1358 (1964).
- [6] T. ZINCKE & P. JÖRG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42**, 3362 (1909); E. DE BARRY BARNETT & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **97**, 186 (1910); M. GAZDAR & S. SMILES, *ibid.* **97**, 2248 (1910); H. GILMAN & J. EISCH, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3862 (1955).

- [7] J. A. SMYTHE, *J. chem. Soc.* **95**, 349 (1909).
[8] T. P. HILDITCH & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **99**, 145 (1911).
[9] H. J. PAGE & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **97**, 1112 (1910); A. C. SCHMALZ & A. BURGER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5455 (1954); H. GILMAN, R. K. INGHAM, J. F. CHAMPAIGNE, J. W. DIEHL & R. O. RANCK, *J. org. Chemistry* **19**, 560 (1954); O. HROMATKA, M. KNOLLMÜLLER & F. SAUTER, *Monatsh. Chem.* **93**, 723 (1962).
[10] H. J. SHINE & C. F. DAIS, *J. org. Chemistry* **30**, 2145 (1965); *frühere Literatur daselbst.*
[11] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).
[12] E. MERCK A. G., «Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papierchromatographie», Darmstadt 1964, p. 22.

172. Sensibilité au choc des explosifs chimiques solides. A propos d'une note récente d'A. J. A. VAN DER WYK [1].

par M. Cruchaud

(2 III 66)

Comparant, du point de vue thermodynamique, les substances explosives solides à des échantillons de caoutchouc étirés jusqu'au seuil de rupture, A. J. A. VAN DER WYK [1] en conclut que les explosifs solides sont d'autant plus sensibles au choc que leur chaleur spécifique est plus faible. Les plus sensibles d'entre eux aux perturbations mécaniques, le triiodure d'azote et l'azoture de plomb, entre autres, seraient le siège de fluctuations de température pouvant conduire à des explosions spontanées.

Les quelques substances citées à l'appui de cette hypothèse sont placées dans l'ordre des chaleurs spécifiques décroissantes qui est aussi approximativement l'ordre d'une sensibilité croissante au choc mécanique, abstraction faite, cependant, des chlorate et perchlorate de potassium purs et du nitrobenzène qui ne peuvent être considérés comme des explosifs. Quant au trinitrate de cellulose, il est nettement plus sensible au choc que l'acide picrique.

L'énergie libre et l'énergie totale sont relativement élevées dans un caoutchouc fortement étiré. Elles le sont également dans les explosifs, si l'on considère leur décomposition explosive. Mais là s'arrête l'analogie.

Des fluctuations locales de la température, résultant de la chute brutale de la chaleur spécifique, sont rendues responsables de la rupture d'un échantillon de caoutchouc étiré à l'extrême. Si un explosif avait une chaleur spécifique si faible qu'il fût sujet à des fluctuations locales de la température, il serait dans un état d'instabilité intrinsèque, et l'explosion en serait spontanée ou déclenchée par la plus légère perturbation.

En réalité, les chaleurs spécifiques des explosifs solides même les plus sensibles au choc ne prennent jamais des valeurs anormalement petites; elles sont, comme celles d'un grand nombre d'autres substances solides, voisines de celles qui se déduisent de la règle de NEUMANN-KOPP; les chaleurs spécifiques du triiodure d'azote et de l'azoture de plomb sont inférieures à celle de l'acide picrique, avant tout en raison des poids atomiques élevés de l'iode et du plomb et non pas, comme dans un caoutchouc étiré, en relation avec une élévation du potentiel thermodynamique.