

mit Äther extrahiert. Aus dem Rückstand der Ätherextraktes wurden durch Kristallisation aus Äther-Petroläther 70 mg N-Methyl-hexahydroschizozygin (**22**) vom Smp. 210-212° erhalten, $[\alpha]_D^{25} = +112,2^\circ$ (C = 1, in CHCl_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ (356,45)	Ber. C 70,76 Gef. „ 70,91	H 7,92 „ 7,88	N 7,86 „ 7,86	(2)C-CH ₃ 8,4 % „ 6,22%
--	------------------------------	------------------	------------------	---------------------------------------

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird der thermisch im Massenspektrometer erfolgende Abbau von Schizozygin-methosalzen diskutiert. Die massenspektrometrischen Fragmentierungen von Schizozygin, Schizozygin-methin, N-Methyl-tetrahydroschizozygin und N,N-Dimethyl-hexahydroschizozygin und von deren Derivaten werden auf Grund ihrer hochaufgelösten Spektren interpretiert.

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

J. R. GEIGY AG, Basel,
Wissenschaftliche Laboratorien

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitteilung: M. HESSE & H. SCHMID, *Liebigs Ann. Chem.* 1966, im Druck.
- [2] U. RENNER & H. FRITZ, *Helv.* 48, 308 (1965).
- [3] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv.* 48, 674 (1965).
- [4] CH. KUMP, J. DUGAN & H. SCHMID, *Helv.* 49, 1237 (1966).
- [5] M. HESSE, H. HÜRZELER, C. W. GEMENDEN, B. S. JOSHI, W. I. TAYLOR & H. SCHMID, *Helv.* 48, 689 (1965); M. HESSE, F. BODMER, C. W. GEMENDEN, B. S. JOSHI, W. I. TAYLOR & H. SCHMID, *Helv.* 49, 1173 (1966).
- [6] K. BIEMANN, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, Inc., New York 1962.
- [7] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. I: Alkaloids", Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.
- [8] K. BIEMANN, M. SPITELLER-FRIEDMANN & G. SPITELLER, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 631 (1963).
- [9] E. CLAYTON & R. I. REED, *Tetrahedron* 19, 1345 (1963).

**224. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS
XXVII. [1] Composés d'addition de la cyclohexanedione-1,4
avec HgCl_2 , ZnCl_2 et TiCl_4**

par G.-P. Rossetti et B.-P. Susz

(22 VI 66)

GROTH & HASSEL [2] ont déterminé pour la première fois, par diffraction aux rayons X, la structure du composé d'addition de la cyclohexanedione-1,4 avec HgCl_2 . Ils ont observé un allongement de 0,04 Å des liaisons C=O et un raccourcissement de 0,04 Å des liaisons C(O)-C(H₂) vis-à-vis de celles de la dicétone, et montré que la liaison du complexe s'établit entre les atomes d'oxygène des groupes carbonyle et l'atome de mercure. En outre, ils ont constaté dans le cristal des chaînes où alternent le chlorure de mercure et la dicétone dans un rapport moléculaire 1:1 et où la coordination du mercure est égale à 4.

Ces résultats confirment l'hypothèse faite antérieurement avec des composés d'addition de diverses cétones, d'une liaison dative entre l'atome d'oxygène et le métal de l'accepteur électronique, prouvée par un abaissement caractéristique de la fréquence associée à la vibration du groupe carbonyle [3-6].

A notre connaissance le spectre d'absorption IR. du composé d'addition de la cyclohexanedione-1,4 avec HgCl_2 n'a pas été publié. Nous avons donc déterminé ce spectre ainsi que les spectres IR. des composés d'addition de la cyclohexanedione-1,4 avec ZnCl_2 et TiCl_4 , pour vérifier s'il y a bien concordance entre les conclusions que l'on peut tirer de l'absorption IR. et la structure.

Partie expérimentale. – 1. *Produits utilisés.* Cyclohexanedione-1,4: FLUKA, *purum*, recristallisé dans C_6H_6 , F. 78°. – Chlorure de mercure (II): MERCK, *puriss.* – Chlorure de zinc: MERCK, *puriss.* – Tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*. – Benzène: MERCK, *puriss.*

Tableau 1. *Caractéristiques des composés d'addition*

Composé d'addition	Etat	Analyse élémentaire ^{a)}			
		C%	H%	Cl%	Me%
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HgCl}_2$	cristaux blancs	calc. 18,8	2,1	18,5	52,3
	F. (décomp.) 124–125°	tr. 18,8	2,2	18,4	52,4
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$	cristaux blancs	calc. 29,0	3,3	28,5	26,3
	F. (décomp.) 188–189°	tr. 28,8	3,3	28,6	26,4
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{TiCl}_4$	cristaux jaunes	calc. 23,9	2,7	47,0	15,8
	décomp. dès 110°	tr. 24,2	2,9	45,8	15,9

a) Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été effectué par le Dr K. EDER, lab. de microanalyse de l'Ecole de Chimie, Université de Genève, que nous tenons à remercier ici.

2. *Composés d'addition* (voir tableau 1). Le composé d'addition cyclohexanedione-1,4, HgCl_2 a déjà été décrit par GROTH & HASSEL [2] qui l'avaient préparé dans l'éthanol.

Tous ces composés d'addition ont la composition stœchiométrique 1:1. Ils ont été obtenus à partir de solutions benzéniques à 45° (avec HgCl_2 et ZnCl_2) et 20° (avec TiCl_4) selon le procédé déjà décrit [6]. Comme les composés d'addition avec ZnCl_2 et TiCl_4 sont sensibles à l'humidité, leur préparation a été effectuée dans une cage à gants.

3. *Appareillage optique.* L'absorption IR. a été enregistrée à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 521. Les composés d'addition placés entre fenêtres de NaCl étaient dispersés dans le nujol ou le polyfluorocarbone, substances qui ne réagissent pas avec les composés d'addition.

Description et interprétation des spectres IR. Les figures 1 et 2 reproduisent l'ensemble des fréquences d'absorption IR. mesurées pour la cyclohexanedione-1,4 et ses composés d'addition, respectivement dans les intervalles 700–1800 cm^{-1} (état solide + nujol) et 2800–3100 cm^{-1} et 1350–1500 cm^{-1} (état solide + polyfluorocarbone; avec expansion d'échelle).

Tableau 2. *Fréquence carbonyle (cm^{-1}) de la cyclohexanedione-1,4 et de ses composés d'addition avec HgCl_2 , ZnCl_2 et TiCl_4 (état solide)*

	$\omega(\text{CO})$	$\Delta\omega(\text{CO})$
Cyclohexanedione-1,4	1700	–
Cyclohexanedione-1,4, HgCl_2	1689	– 11
Cyclohexanedione-1,4, ZnCl_2	1673	– 27
Cyclohexanedione-1,4, TiCl_4	1650	– 50

1. *Groupes carbonyle*. Tous les composés d'addition présentent un abaissement de la fréquence associée à la vibration des groupes carbonyle et située à 1700 cm^{-1} dans le spectre de la dicétone solide (tableau 2 et figure 1).

Bien que l'abaissement dû à la coordination avec HgCl_2 soit seulement de 11 cm^{-1} , nous pensons que cette valeur est significative. En effet cet abaissement est de l'ordre

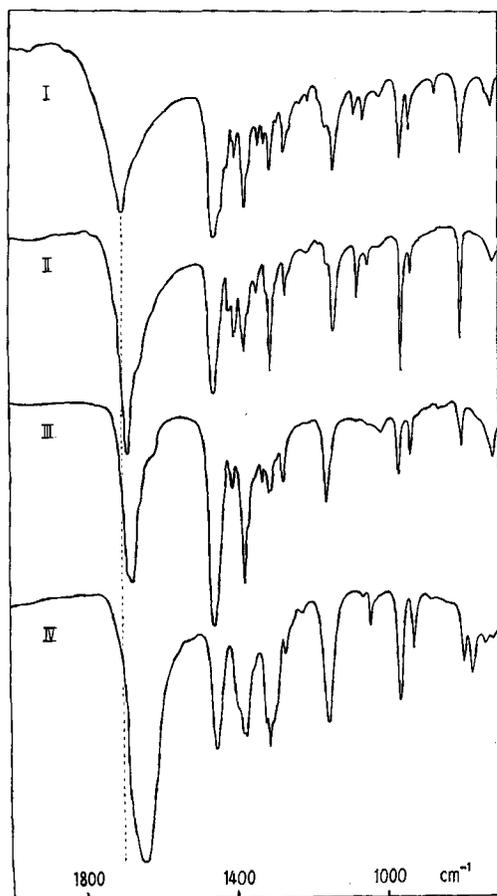


Fig. 1. Spectres d'absorption IR. de la cyclohexane-1,4 (I) et de ses composés d'addition avec HgCl_2 (II), ZnCl_2 (III) et TiCl_4 (IV) (état solide, dans nujol)

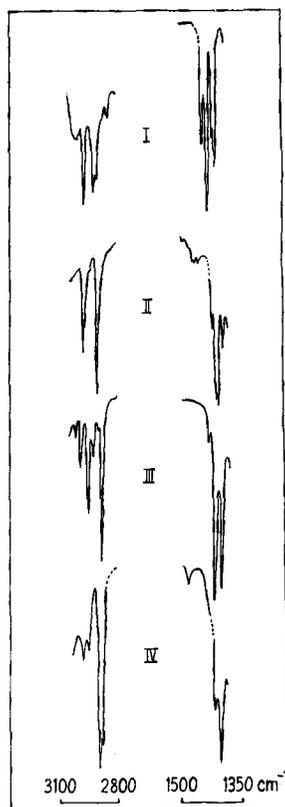


Fig. 2. Spectres d'absorption IR. (avec expansion d'échelle) de la cyclohexane-1,4 (I) et de ses composés d'addition avec HgCl_2 (II), ZnCl_2 (III) et TiCl_4 (IV) (état solide, dans polyfluorocarbonate)

de grandeur de celui observé avec les composés d'addition de différentes cétones avec HgCl_2 [3] [4]. De plus, l'ordre des abaissements avec les trois accepteurs électroniques étudiés est identique à celui observé avec d'autres cétones [3-6].

Nous devons donc admettre qu'il se forme une liaison dative entre l'accepteur électronique et les atomes d'oxygène des groupes carbonyle, ce qui détermine des

déplacements de charges négatives vers ces atomes. Dans le cas de la cyclohexanedione-1,4, ces déplacements diminuent le caractère de la double liaison des groupes carbonyle et en abaissent la fréquence. Cette hypothèse est rendue ici certaine par l'étude de GROTH & HASSEL avec diffraction des rayons X.

2. *Groupes méthylène.* Une modification importante du spectre des composés d'addition vis-à-vis de celui de la cyclohexanedione-1,4 concerne les fréquences 2917 et 2971 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons C-H. Il est difficile d'estimer la variation de la fréquence 2971 cm^{-1} ; par contre, la fréquence 2917 cm^{-1} est abaissée de 16 cm^{-1} pour le composé d'addition de HgCl_2 , de 37 cm^{-1} pour celui de ZnCl_2 et de 37-47 cm^{-1} pour celui de TiCl_4 (figure 2).

Les fréquences reliées à la déformation des angles comprenant les liaisons C-H et situées vers 1400 cm^{-1} dans le spectre de la cyclohexanedione-1,4 sont également abaissées dans les spectres des composés d'addition (figure 2).

Les modifications des fréquences reliées aux groupes méthylène indiquent une perturbation dans la distribution électronique au sein du noyau de la dicétone, perturbation provoquée par l'addition de l'accepteur électronique sur les atomes d'oxygène des groupes carbonyle.

3. *Liaisons C(O)-C(H₂).* Dans les spectres des composés d'addition de la cyclohexanedione-1,4 avec ZnCl_2 et TiCl_4 nous notons une élévation de 20 cm^{-1} de la fréquence 1140 cm^{-1} de la dicétone, que nous attribuons à la vibration des liaisons C(O)-C(H₂). Par contre, nous ne considérons pas comme significative l'élévation de cette fréquence dans le spectre du composé d'addition avec HgCl_2 .

Cette modification se comprend facilement si l'on tient compte de la diminution de la longueur des liaisons C(O)-C(H₂) observée par GROTH & HASSEL.

Nos résultats sont donc dans leur ensemble en accord avec la structure du composé d'addition de la cyclohexanedione-1,4 et de HgCl_2 , telle qu'elle a été déterminée par diffraction aux rayons X.

SUMMARY

The adducts of cyclohexane-1,4-dione with HgCl_2 , ZnCl_2 , and TiCl_4 have been prepared, and the IR. absorption spectra of the solid products studied. The lowering of the carbonyl frequency shows that the acceptor is linked by dative bonds to the carbonyl oxygen donors. This result confirms the cyclohexane-1,4-dione · HgCl_2 structure which has been determined by X rays diffraction.

Laboratoire de Chimie Physique
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXVI^e communication: J. GÖHRING & B. P. SUSZ, *Helv.* **49**, 486 (1966).
- [2] P. GROTH & O. HASSEL, *Acta chem. scand.* **18**, 923, 1327 (1964).
- [3] A. M. VUAGNAT & B. P. SUSZ, *Arch. Sci.* **9**, 325 (1956).
- [4] L. PAOLONI & G. B. MARINI-BETTOLO, *Gazz. chim. ital.* **89**, 1972 (1959).
- [5] B. P. SUSZ & A. LACHAVANNE, *Helv.* **41**, 634 (1958); P. CHALANDON & B. P. SUSZ, *Helv.* **41**, 697 (1958); B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 1332 (1958).
- [6] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 289 (1964); G. P. ROSSETTI, *Helv.* **47**, 2053 (1964).