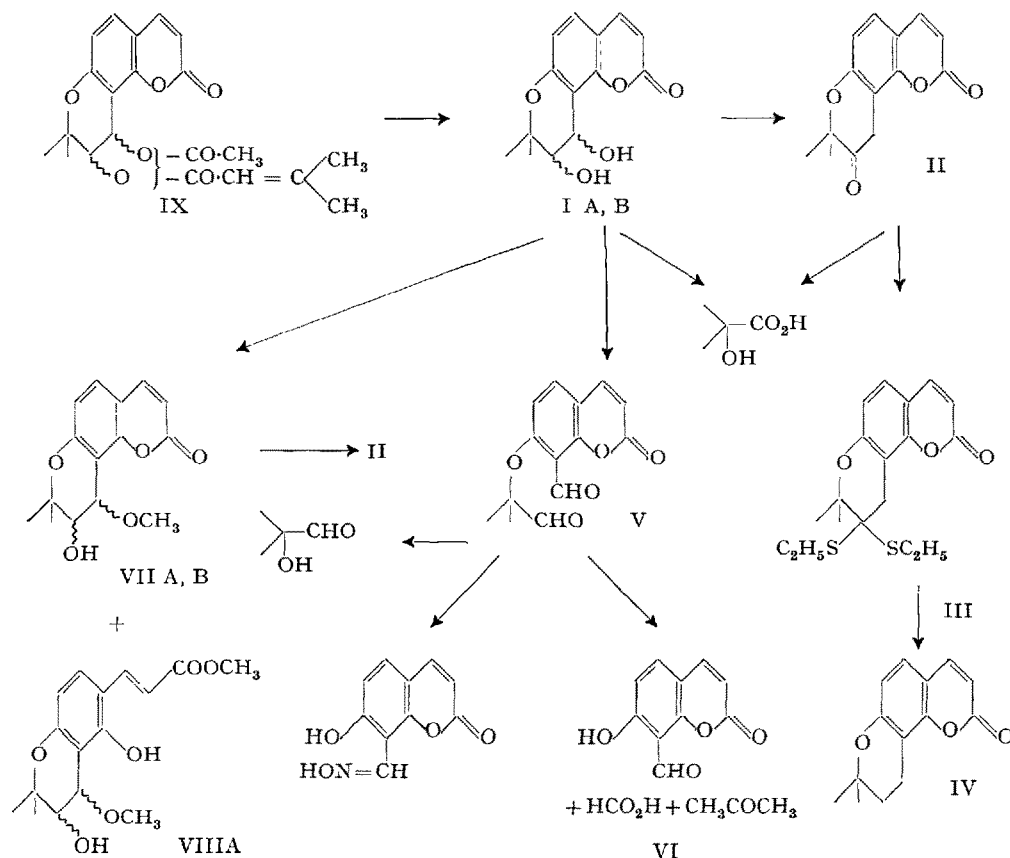




amin entstand aus V das Oxim von VI (Smp. 245–247°), während milde alkalische Spaltung zu  $\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd führte, der als p-Nitrophenylhydrazon (Smp. 147–148,5°) isoliert wurde.

Mit Natriummethylat entstand aus dem kristallisierten Visnangemisch eine Mischung von den am C4' isomeren Methyl-Khellactonen VIIA (Smp. 162,5° [– 30°]) und VIIB (Smp. 127° [+ 78°]) – in welcher VIIA wiederum überwog – neben dem Cumarsäureesterderivat VIIIA (Smp. 117–118°). Mit heisser methanolischer Salzsäure bildete sich aus VIIB ein Gemenge aus viel VIIA und wenig VIIB. Dasselbe Substanzgemisch konnte auch aus IA oder IB mit methanolischer Salzsäure gewonnen werden. Säure-katalysierte Methanolabspaltung aus VIIA oder VIIB führte zum Keton II<sup>7</sup>. Da das reine Samidin (Smp. 138–139° [+ 49°]) ebenfalls I und VII gab, schreiben wir ihm die Formel IX zu. Entsprechende Formeln gelten wahrscheinlich auch für Visnadin und Dihydrosamidin.

Alle aufgeführten Verbindungen zeigten korrekte Analysen. Farbreaktionen, UV- und IR-Spektren sind mit den angegebenen Formeln im Einklang.

Über die genaue Lokalisierung der beiden Fettsäurereste im Samidin, die Stereochemie dieser Substanz, der Khellactone und Alkylkhellactone sowie über weitere Abbaureaktionen werden wir an anderer Stelle berichten.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sprechen wir für die freundlich gewährte Unterstützung unseren besten Dank aus.

W. BENCZE, O. HALPERN und H. SCHMID

Chemisches Institut der Universität Zürich, den 31. November 1955.

<sup>7</sup> Diese Reaktion wurde schon von E. SPÄTH, W. GRUBER und O. MATZKE beschrieben (loc. cit.).

### Summary

The visnagins from *Ammi visnaga* L. and the stereoisomeric khellactones and methyl-khellactones derived from them were transformed into seselin and umbelliferone-8-aldehyde. These transformations and other degradations lead to revised formulas for these natural compounds.

### Ar<sub>1</sub>-5 and Ar<sub>2</sub>-6 Aryl Participation in Ionic and Free Radical Processes<sup>1</sup>

Many cases of ionization of a  $\beta$ -phenylethyl halide or toluenesulfonate I, with the degree of methyl or phenyl substitution sufficiently large<sup>2</sup> on C <sub>$\beta$</sub>  and not too large on C <sub>$\alpha$</sub> <sup>2</sup>, are anchimerically<sup>3</sup> assisted<sup>4</sup>, leading to the bridged intermediate<sup>5</sup> II or the rearranged carbonium ion IV. Still other cases of ionization are anchimerically unassisted, leading to the unrearranged carbonium ion III. The latter may rearrange subsequently. With a properly substituted structure, which is not too

<sup>1</sup> Research supported by the Office of Naval Research. – Research sponsored by the Office of Ordnance Research, U. S. Army.

<sup>2</sup> S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER, and J. CORSE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1113 (1952).

<sup>3</sup> S. WINSTEIN, C. R. LINDEGREN, H. MARSHALL, and L. L. INGRAHAM, J. Amer. chem. Soc. **75**, 147 (1953).

<sup>4</sup> S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER, and J. CORSE, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1113 (1952). – e.g. S. WINSTEIN and K. C. SCHREIBER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2171 (1952).

<sup>5</sup> D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3863 (1949); **74**, 2129 (1952).

favorable<sup>6</sup> for one of the classical open forms of the carbonium ion, III or IV, the bridged form II of the carbonium ion is preferred.

While no definite example of an analogous participation of aryl in a step which generates a free radical is known to us, there are cases of participation of neighboring phenyl in reactions of a preformed free radical center. An example involves the neophyl radical V. This radical rearranges partly to VII before it reacts with a molecule, e.g. Y-S, in the treatment of neophyl chloride with the phenyl Grignard reagent and cobaltous chloride in ether<sup>7</sup>, in the peroxide-catalyzed decarbonylation of  $\beta$ -phenylisovaleraldehyde<sup>8</sup>, and in the thermal decomposition of bis- $\beta$ -phenylisovaleryl peroxide<sup>9</sup>. As the nature or concentration of Y-S is changed so as to increase its rate of reaction with the neophyl radical, less rearrangement is observed. Thus, in decarbonylation of  $\beta$ -phenylisovaleraldehyde, the amount of rearrangement increases as the concentration of aldehyde is decreased<sup>10</sup>, and it decreases as benzyl mercaptan is added<sup>11</sup>.

<sup>6</sup> D. J. CRAM and J. D. KNIGHT, J. Amer. chem. Soc. 74, 5839 (1952). – F. AHMED and D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. 75, 339 (1953). – C. J. COLLINS and W. A. BONNER, J. Amer. chem. Soc. 77, 92 (1955). – W. A. BONNER and C. J. COLLINS, J. Amer. chem. Soc. 77, 99 (1955).

<sup>7</sup> M. S. KHARASCH and W. H. URRY, J. Amer. chem. Soc. 66, 1438 (1944).

<sup>8</sup> S. WINSTEIN and F. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. 69, 2916 (1947).

<sup>9</sup> L. KENT, unpublished work.

<sup>10</sup> F. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. 75, 2532 (1953).

<sup>11</sup> S. LAPORTE, unpublished work.

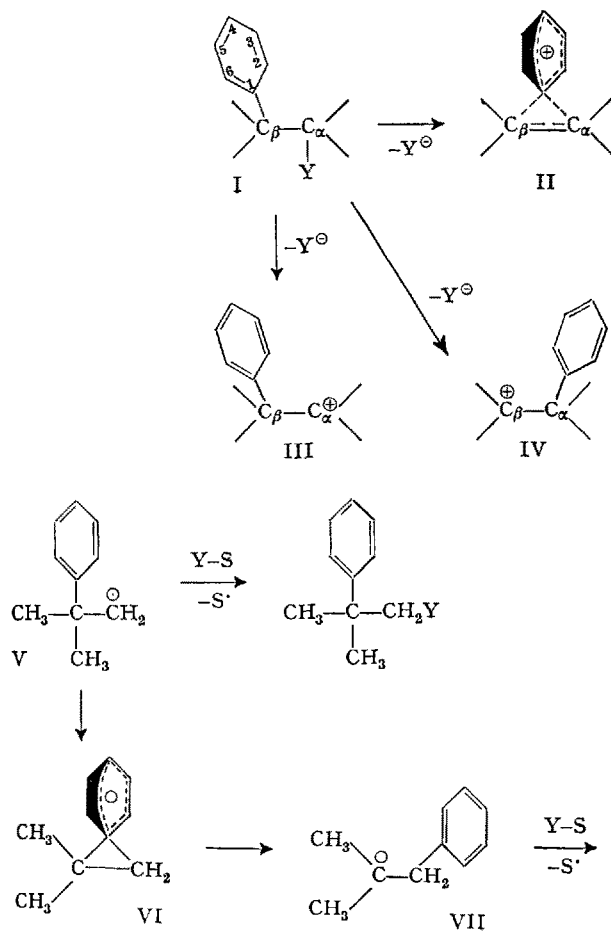
Further, rearrangement of the neophyl radical is small or completely negligible in other reactions which proceed by way of the neophyl radical, such as the action of bromine on the silver salt of  $\beta$ -phenylisovaleric acid<sup>12</sup>, the chlorination of *t*-butylbenzene<sup>13</sup> and the cleavage of neophylmercuric bromide with hydrogen bromide<sup>14</sup>.

We now report some observations on Ar<sub>1</sub>-5 and Ar<sub>2</sub>-6 aryl participation<sup>14</sup> in certain ionic and free radical phenomena. With such materials as 4-*p*-anisyl-1-butyl bromobenzenesulfonate (VIII; R=H; X=*p*-CH<sub>3</sub>O) or 2,4-dimethoxyphenylbutyl bromobenzenesulfonate [VIII; R=H; X=*o,p*-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>], the addition of an anchimerically assisted ionization process (Ar<sub>1</sub>-5), with a rate constant equal to  $k_A$ , to the anchimerically unassisted solvolysis process (rate constant  $k_S$ ) is evidenced by an accelerated solvolysis rate compared to 4-phenyl-1-butyl bromobenzenesulfonate (VIII; R=X=H). With the 3,5-dimethoxyphenylbutyl bromobenzenesulfonate [VIII; R=H; X=*m,m'*-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>], Ar<sub>2</sub>-6 participation in solvolysis is similarly evident by enhanced rate.

Both the Ar<sub>1</sub>-5 and Ar<sub>2</sub>-6 participations lead to tetralin formation, so that formolysis of arylsulfonates is of preparative value for certain tetralins, as shown in the Table. The rate constant  $k_S$  for the methoxylated phenylbutyl bromobenzenesulfonates may be approximated by the rate constant of the unsubstituted phenylbutyl bromobenzenesulfonate; the solvolysis of the latter involves essentially no contribution from an anchimerically assisted ionization process. Thus, the actual solvolysis rate constant may be dissected into the  $k_A$  and  $k_S$  contributions. The products may be accounted for within the accuracy of isolation of products on the basis that  $k_S$  leads to the formate ester of the original alcohol, while  $k_A$  leads to tetralin. This procedure is summarized in the Table.

The formation of tetralin from 2,4-dimethoxyphenylbutyl bromobenzenesulfonate [VIII; R=H; X=*o,p*-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>] is formulated to involve Ar<sub>1</sub>-5 participation leading to intermediate X. This evidently rearranges with a methylene group shifting to C<sub>2</sub> so that the intermediate XI, which would have been formed directly by Ar<sub>2</sub>-6 participation, is formed. Tetralin XIV is formed by proton loss. Thus, 2,4-dimethoxyphenylbutyl bromobenzenesulfonate, activated for Ar<sub>1</sub>-5 participation, leads to 5,7-dimethoxytetralin, the same material which is formed from 3,5-dimethoxyphenyl-1-butyl bromobenzenesulfonate, which is activated for Ar<sub>2</sub>-6 participation. It is interesting that the rate of tetralin formation from 2,4-dimethoxyphenyl-1-butyl bromobenzenesulfonate, which produces tetralin by the indirect route, is actually higher than the rate of formation of tetralin from the 3,5-dimethoxyphenyl-1-butyl bromobenzenesulfonate, which produces tetralin by the more direct route.

Analogous to the behaviour of 4-*p*-anisyl-1-butyl bromobenzenesulfonate (VIII; R=H; X=*p*-OCH<sub>3</sub>) is that of 4-*p*-hydroxyphenyl-1-butyl bromide. In this case, the intermediate X (R=H; X=*p*-OH) from anchimeri-

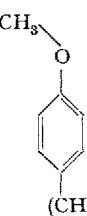
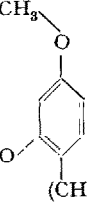
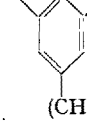


<sup>12</sup> C. BERR, Thesis Univ. California, Los Angeles, 1952.

<sup>13</sup> M. S. KHARASCH and H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 61, 2142 (1939).

<sup>14</sup> See Chem. and Ind. 1954, 562. – The participation of a  $\beta$ -phenyl group is symbolized Ar<sub>1</sub>-3, Ar denoting aryl. The subscript, 1, refers to the position in the participating aryl group involved in the creation of the ring in the transition state for anchimerically assisted ionization, the size of this ring being indicated by the number following, in this case, 3.

Formation of Tetralins in Formolysis  
 of Bromobenzenesulfonates at 75°C

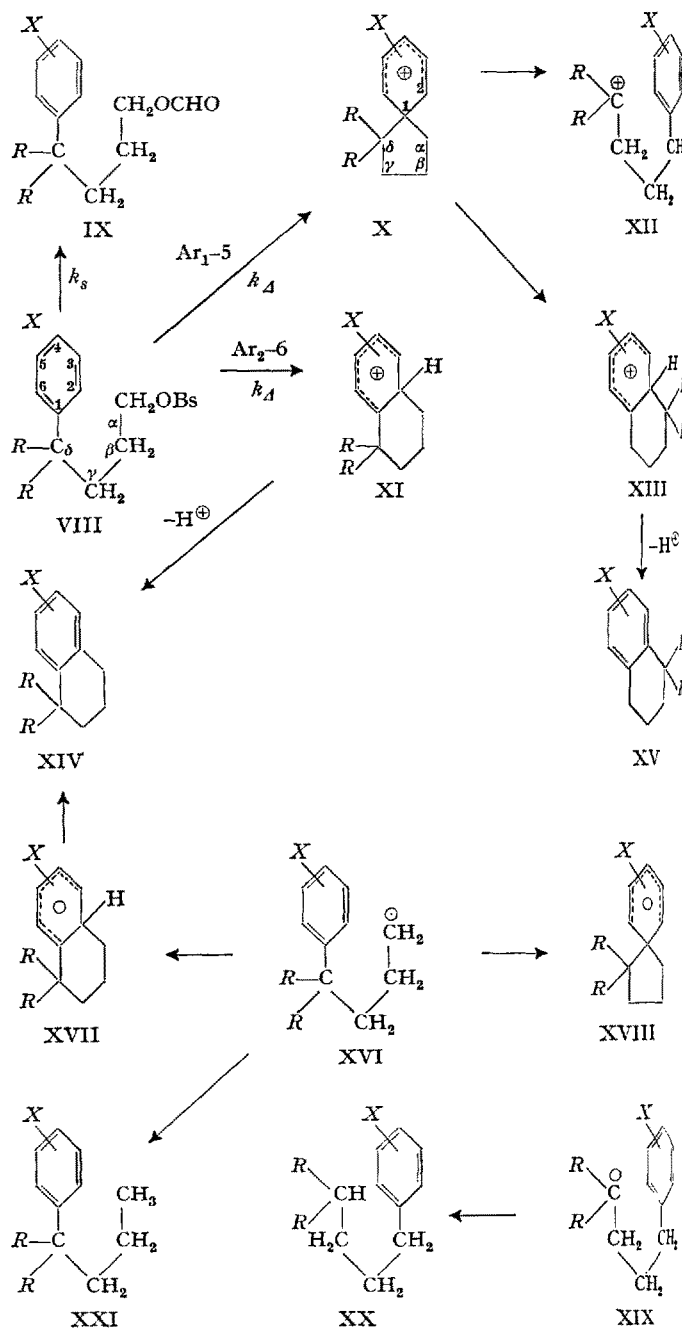
| Compound                                                                                           | Partic-<br>ipation | $k_d/k_s$ | % Tetralin<br>observed | % Tetralin<br>calculated |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|------------------------|--------------------------|
| <br>$(CH_2)_4OBs$ | Ar <sub>1</sub> -5 | 0.77      | 54                     | 44                       |
| <br>$(CH_2)_4OBs$ | Ar <sub>1</sub> -5 | 8.9       | 91                     | 93                       |
| <br>$(CH_2)_4OBs$ | Ar <sub>2</sub> -6 | 5.1       | 88                     | 84                       |

cally assisted ionization is the conjugate acid of a dieneone. Typical dieneone-phenol rearrangement<sup>15</sup> of the dieneone yields the tetralol XIV. Heating 4-*p*-hydroxyphenyl-1-butyl bromide alone at 180° gives the tetralol XIV in good yield.

The Ar<sub>1</sub>-5 route to tetralin may lead to rearrangement since, in the intermediate X, either C<sub>α</sub> or C<sub>δ</sub> may shift. When C<sub>α</sub> and C<sub>δ</sub> are not equivalent, either intermediate XI or XIII may be formed, and, therefore, either tetralin XIV or tetralin XV will be derived. Such a rearrangement has been demonstrated in the formolysis of 4-methyl-4-*p*-anisyl-1-pentyl bromobenzenesulfonate [VIII; R = CH<sub>3</sub>; X = *p*-CH<sub>3</sub>O]. The tetralin obtained in 59% yield from this formolysis is essentially entirely 1,1-dimethyl-7-methoxytetralin, in other words, almost entirely the rearranged tetralin XV. Evidently, in the intermediate X, the preference for migration of the tertiary C<sub>δ</sub>, rather than primary<sup>16</sup> C<sub>α</sub>, is quite large, and thus the intermediate XIII and, consequently, the tetralin XV is formed almost completely.

Ring closure with the formation of tetralin has also been observed from 4-aryl-1-butyl free radicals. Thus, substantial amounts of tetralin are observed in the hydrocarbon product from decarbonylation of 5-phenylpentanal and 5-methyl-5-phenylhexanal, the 4-phenyl-1-butyl free radical [XVI; (R = X = H)] leading to tetralin XIV (R = X = H) and the 4-methyl-4-phenyl-1-pentyl free radical (XVI; R = CH<sub>3</sub>; X = H) leading to tetralin XIV (R = CH<sub>3</sub>; X = H). That Ar<sub>1</sub>-5 involvement of the phenyl group in the 4-phenyl-1-butyl free radical occurs is clear from the formation of rearranged hydrocarbon XX (R = CH<sub>3</sub>; X = H) along with unrearranged hydrocarbon XXI (R = CH<sub>3</sub>; X = H) from the decarbonylation of 5-methyl-5-phenylhexanal. Evidently, in this

case, free radical XVI (R = CH<sub>3</sub>; X = H) leads partly to the spiro radical XVIII (R = CH<sub>3</sub>; X = H), which leads, at least partly, to the rearranged free radical XIX



(R = CH<sub>3</sub>; X = H), this in turn leading to rearranged hydrocarbon XX (R = CH<sub>3</sub>; X = H). The relative tendencies for tetralin formation by initial Ar<sub>1</sub>-5 involvement or by Ar<sub>2</sub>-6 involvement of phenyl in a free radical are not yet clear. However, with the 4-methyl-4-*p*-chlorophenyl-1-pentyl free radical XVI (R = CH<sub>3</sub>; X = *p*-Cl), tetralin formation appears to occur largely by Ar<sub>2</sub>-6 involvement. Although there are difficulties which attend the infrared spectral analysis of the products, it is clear that the tetralin is at least mainly the unrearranged one, XIV.

The contrast in the behavior of the spiro carbonium ion and free radical X and XVIII, respectively, is in-

<sup>15</sup> A. L. WILDS and C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. 68, 1715 (1946). — R. T. ARNOLD, J. S. BUCKLEY, Jr., and R. M. DODSON, J. Amer. chem. Soc. 72, 3153 (1950).

<sup>16</sup> See R. B. WOODWARD and T. SINGH, J. Amer. chem. Soc. 72, 494 (1950).

teresting. The spiro carbonium ion X ( $R = CH_3$ ;  $X = p-CH_3O$ ) from 4-methyl-4-*p*-anisyl-1-pentyl bromobenzenesulfonate leads essentially exclusively to tetralin XV, but it does not lead appreciably to rearranged carbonium ion XII, in which  $C_8$  has become disengaged from the benzene ring. On the other hand, the spiro free radical XVIII does lead to rearranged free radical XIX, in which the tertiary carbon atom has become disengaged from the benzene ring.

Recently postulated free radical rearrangements which seem analogous to the one leading from XVI to XIX are those involved in the transformation of  $\beta, \beta, \beta$ -triphenylpropionic acid into phenyl  $\beta, \beta$ -diphenyl- $\beta$ -methoxypropionate by electrolysis in methanol<sup>17</sup> and the formation of phenyl salicylate in the thermal decomposition of 2-phenoxybenzoyl peroxide<sup>18</sup>.

S. WINSTEIN, R. HECK,  
S. LAPPORTE<sup>19</sup>, and R. BAIRD<sup>20</sup>

Department of Chemistry, University of California,  
Los Angeles 24, California, October 21, 1955.

### Zusammenfassung

Die Beteiligung von Arylgruppen in Solvolysen von 4-Aryl-1-butylhalogeniden und Arylsulfonaten sowie in Reaktionen von freien 4-Aryl-1-butylradikalen wird diskutiert. Bei geeignet methoxylierten oder hydroxylierten 4-Aryl-1-butylverbindungen kann die Formolyse entweder mit  $Ar_1$ -5- oder  $Ar_1$ -6-Arylbeteiligung verlaufen. Dies führt zur Bildung von Tetralin. Da bei  $Ar_1$ -5-Beteiligung ein Spirocarboniumion entsteht, in welchem entweder  $C_\alpha$  oder  $C_\beta$  der ursprünglichen Butylseitenkette wandern kann, ist es möglich, dass ein anderes Tetralin geformt wird als auf dem direkteren  $Ar_2$ -6-Weg. Als Beispiel dient die Formolysenreaktion von 4-*p*-Anisyl-4-methyl-1-pentylbrombenzolsulfonat.

<sup>17</sup> E. C. KOOYMAN and H. BREEDERVELD, private communication.

<sup>18</sup> D. F. DETAR and A. HLYNSKY, J. Amer. chem. Soc. 77, 4411 (1955).

<sup>19</sup> Dow Chemical Company Predoctoral Fellow, 1954–55.

<sup>20</sup> National Science Foundation Predoctoral Fellow, 1953–55.

des Bianconekalkes bildenden zapfenförmigen Organismen (Nannocon) unabgeklärter systematischer Stellung (BRÖNNIMANN<sup>2</sup>) schien es jedoch angebracht, die lichtmikroskopischen Untersuchungen durch die Anwendung des Elektronenmikroskops zu ergänzen. Die präparativen Arbeiten nach dem Abdruckverfahren und die elektronenmikroskopischen Aufnahmen hat einer von uns (STUDER) im Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Berner Chemischen Institutes durchgeführt.

Unseres Wissens ist das Elektronenmikroskop in der Geologie-Paläontologie bis heute wenig verwendet worden. Im Jahre 1952 erschienen zwei Publikationen (KAMPTNER<sup>3</sup> sowie BRAARUD und NORDLI<sup>4</sup>), in denen elektronenmikroskopische Aufnahmen von aus dem Gesteinsverband isolierten Coccolithen abgebildet sind. Im folgenden Jahr kam eine Arbeit von DEFLANDRE und FERT<sup>5</sup> heraus, die sich wiederum mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen an isolierten Coccolithen befasst.

2. Experimentelles. Die Kalkproben wurden in kleine Platten von einigen Millimetern Dicke zerschnitten und auf einer Seite angeschliffen und poliert. Die polierten Proben wurden 30 s in 2*n*-Salzsäure geätzt, anschliessend gewaschen und im Wärmeschrank getrocknet.

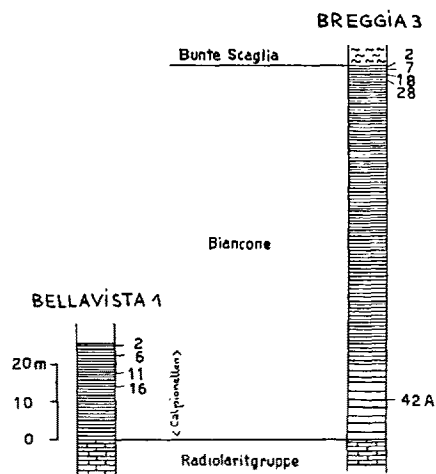


Abb. 1. Schematische Kolonnenprofile des Bianconekalkes von Bellavista 1 (auf halber Höhe des Monte Generoso) und Breggia 3 (Breggiaschlucht bei Balerna-Chiasso, im südlichsten Zipfel des Tessins). Die Nummern beziehen sich auf den Text und Abbildungen 2–5.

Für die elektronenmikroskopische Präparation stellten wir Oberflächenabdrucke nach dem Polystyrol-Siliciummonoxyd-Verfahren her (HEIDENREICH und PECK<sup>6</sup>; STÄGER und STUDER<sup>7</sup>). Vorgepresste Plättchen aus Polystyrol von ungefähr 0,3 mm Dicke und 10 × 10 mm Fläche wurden unter einer Belastung von 500 g während einer Stunde bei 115–120°C gegen die Oberfläche des geätzten Schliffes gepresst. Die Abdrucke wurden in einem Vakuumtrockenschrank ausgeführt, da beim Arbeiten unter Atmosphärendruck die in den ausge-

## Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Bianconekalken des Südtessins\*

1. Einleitung. Im Rahmen einer grösseren Arbeit über ausgewählte Probleme der Schichtung untersuchte einer der Verfasser (GRUNAU) den Bankungsrhythmus in den Bianconekalken des Südtessins. Zu diesen Studien wurden das Bianconekalkprofil (Bellavista 1) am Autosträsschen Bellavista-Mendrisio im obersten Abschnitt bei Bellavista (halbe Höhe Monte Generoso), und Teile des altbekannten Breggia-Bianconeprofiles (Breggia 3) bei Balerna-Chiasso (VONDERSCHMITT<sup>1</sup>) detailliert aufgenommen. Um die stratigraphische Stellung des Bianconekalkes zu präzisieren, erwies es sich als unumgänglich, den Mikrofossilinhalt (in erster Linie die Tintinniden und Nannoconus) zu charakterisieren. An über 80 Dünnschliffen konnte ein Einblick in die faunistischen Verhältnisse gewonnen werden. Wegen der ausserordentlichen Kleinheit (10 bis etwa 30  $\mu$ ) der die Grundmasse

\* Die Arbeit wurde unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds.

<sup>1</sup> L. VONDERSCHMITT, Eclogae geol. Helv. 33, Nr. 2 (1940).

<sup>2</sup> P. BRÖNNIMANN, Micropaleontology 1, Nr. 1 (1955).

<sup>3</sup> E. KAMPTNER, Mikroskopie, Wien, 7, H. 7–8 und H. 11–12 (1952).

<sup>4</sup> T. BRAARUD und E. NORDLI, Nature 1952, Nr. 4322, 361.

<sup>5</sup> G. DEFLANDRE et CH. FERT, Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse 88, (1953).

<sup>6</sup> R. D. HEIDENREICH und V. G. PECK, J. appl. Phys. 14, (1943).

<sup>7</sup> H. STÄGER und H. STUDER, Technische Mitteilungen 1956 (im Druck).