

«chemical shifts» für den dauernd freien und den dauernd gebundenen Zustand kennt, so kann man aus der Beobachtung der «chemical shifts» im Zwischengebiet das Verhältnis von gebundenen zu freien Gruppen bestimmen. Diese Grösse lässt sich natürlich auch im Infrarot durch Intensitätsmessung der Absorptionsbanden ermitteln. Doch dürfte die Frequenzmessung sicherer und bequemer sein. Genau gleich, wie dies MECKE⁶⁵ bei der Verarbeitung von IR-Daten getan hat, kann man aus den Kernresonanzmessungen Gleichgewichtskonstanten zwischen gebundenen und freien Molekülen und Bildungswärmen für die H-Brücken berechnen. HUGGINS, PIMENTEL und SHOOLERY führten dies für verschieden substituierte Phenole⁶⁷ und für Chloroform-Aceton- und Chloroform-Triäthylaminkomplexe⁶⁸ durch. SHOOLERY und ALDER⁶⁹ stellten fest, dass die H-Brücken in Wasser durch hohe Konzentrationen von diamagnetischen Ionen teilweise gelöst werden.

Bei intramolekularen H-Brücken fällt natürlich der Verdünnungseffekt aus.

V. Schlussbemerkung

Die in diesem Bericht gegebene Theorie der magnetischen Kernresonanz ist, wie auf dem zur Verfügung stehenden Raum nicht anders möglich, stark vereinfacht und einseitig. Vieles, was für die Chemie nicht von unmittelbarem Interesse ist, wie zum Beispiel die Theorie der Linienbreite und Linienkontur in Kristallen, wurde weggelassen. Wir hoffen aber, durch die Hinweise auf Originalarbeiten den Zugang zu einem

detaillierten Verständnis erleichtert zu haben. In diesem Zusammenhang ist auch die Monographie von ANDREW⁷⁰ zu erwähnen, in der allerdings sehr wenig chemische Fragen erörtert werden.

Es dürfte aus unserer Zusammenstellung von Anwendungsbeispielen ohne weiteres hervorgehen, dass gewisse chemisch interessante Fragen sowohl durch Infrarot-Untersuchungen wie auch durch Kernresonanz-Messungen beantwortet werden können. Diese Überlappung der Anwendungsgebiete macht aber keine der beiden Methoden beim Vorhandensein der andern überflüssig. Erstens sind ja die gewonnenen Schlüsse selten so eindeutig, dass sich eine Bestätigung durch ein anderes Experiment vollkommen erübrigt, und zweitens hat jede der Methoden spezifische Anwendungen, bei denen sie nicht durcheinander ersetzt werden können. Beispielsweise erlaubt die IR-Spektroskopie keine Aussagen über sehr rasch verlaufende chemische Austauschvorgänge, zu deren Untersuchung die Kernresonanzmethode ausgezeichnet geeignet ist. Umgekehrt leistet heute die Infrarotspektroskopie der Chemie komplizierter Moleküle (zum Beispiel Steroide) Dienste, die die Kernresonanzmethode vorläufig lange nicht in diesem Umfang übernehmen kann.

Den Herren Dr. A. BOTTINI, Dr. E. GANZ und Dr. R. ZÜRCHER bin ich für Anregungen und Kritik bei der Ausarbeitung des vorstehenden Artikels sehr zu Dank verpflichtet.

Summary

This paper gives a simple outline of those features of the theory of nuclear magnetic resonance that are important to chemical applications. After a short description of apparatus and experimental techniques, there follows a number of representative chemical applications. The possibilities of the method are compared with the information obtained from infra-red spectroscopy.

⁷⁰ E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance* (Cambridge 1955).

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

N-Alkylation by Means of Esters. A New Use of Lithium Aluminium Hydride

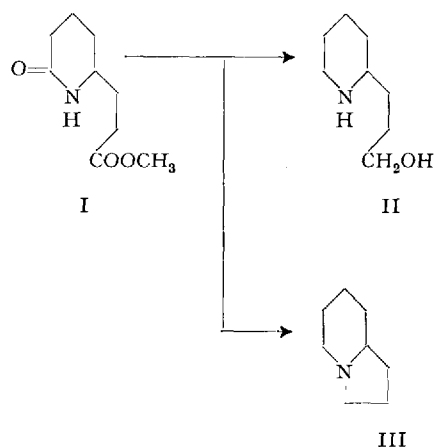
In connection with the synthesis of natural products, we reduced the lactam-ester (I) with LiAlH_4 and obtained, together with the expected amino-alcohol (II), an oxygen-free base in a 15% yield, which was identified

as δ -coniceine (octahydro-pipecoline) (III)¹ (b.p.₁₅ 50°C; $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ calculated C, 76.74%; H, 12.08%; N, 11.19%; found: C, 76.58%; H, 12.02%; N, 11.00%. Picrate m.p. 226-227°C; calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$: C, 47.45%; H, 5.12%; N, 15.82%; found: C, 47.58%; H, 5.40%; N, 15.98%).

This cyclisation represents an example of an N-alkylation by means of an ester in presence of LiAlH_4 . As far as we know, only a single case of a similar reaction type, namely the formation of a pyrrolidine derivative during the LiAlH_4 reduction of the half-amide of a substituted

¹ See, also for earlier references, N. J. LEONARD, S. SWANN jr., and J. FIGUERES jr., *J. Amer. chem. Soc.* 74, 4620 (1952).

succinic acid², has been described, with the statement that the reaction does not appear to be of general application. Realizing the possible use of this new method, especially in the synthesis of alkaloids, we



started some preliminary work on this subject. Our results are summarized in the following Table, from which it appears that secondary amines, with the nitrogen atom belonging to a ring system, as well as lactams are alkylated by carboxylic acid esters in the presence of LiAlH_4 .

N-component	Ester component	Product obtained	Yield %
2-Piperidone	Ethylacetate	N-Ethyl-piperidine	34
2-Piperidone	Benzylbenzoate	N-Benzyl-piperidine	20
Pyrrolidine	Ethylacetate	N-Ethyl-pyrrolidine	22
Piperidine	Ethylacetate	N-Ethyl-piperidine	29
Piperidine	Benzylbenzoate	N-Benzyl-piperidine	48

However, the N-alkylation of a monosubstituted amide under similar conditions has also been observed recently³. Using ketones and aldehydes as potential alkyl groups no alkylation product could be isolated.

Further work is in progress with the goal of increasing yields and determining the width of application of this reaction. Experimental details will be published elsewhere.

A. SEGRE and R. VITERBO

Research Laboratories of Farmochimica Cutolo-Calosi
S. p. A., Napoli (Italy), October 10, 1957.

Riassunto

Viene descritto l'uso dell'idruro di litio e alluminio quale agente alchilante-riduttore nella reazione di latami od ammine secondarie, con atomo di azoto appartenente ad un anello, con esteri di acidi carbossilici, per ottenere ammine terziarie.

² V. C. BARRY and D. TWOMEY, Abstracts of papers, *XIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry* (New York 1951), p. 308.

³ We thank kindly Dr. J. KALVODA, Laboratorium für organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, for this communication.

Surface Exchange Adsorption between Precipitates of BaSO_4 and Solutions of BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , CsCl , NaCl , and Na_2CrO_4

Some time ago we described¹ the preparation of precipitates of BaSO_4 and the determination of their specific surface area by means of surface exchange adsorption with a saturated solution of radioactive Ba^*SO_4 .

We have now studied the exchange adsorption of these precipitates with solutions of radioactive Ba^*Cl_2 , $\text{Pb}^*(\text{NO}_3)_2$, Ca^*Cl_2 , Cs^*Cl , Na^*Cl , and $\text{Na}_2^*\text{CrO}_4$. The radioactive isotopes used were:

Isotope	$\tau_{1/2}$	Specific Activity	Rays
Ba 131	13.0 d	1 mc/g	EC, γ
Pb 210	25 y	50 mc/g	β , γ
Ca 45	164 d	1 mc/g	β
Cr 51	27.8 d	2 mc/g	EC, γ
Na 22	2.6 y	Carrier free	β^+ , γ
Cs 134	2.3 y	0.75 mc/g	β^- , γ

Suitable volumes (ranging from 1–10 cm^3) of solutions of radioactive salts of suitable initial concentrations (ranging from

2×10^{-2} to 2×10^{-5} eq./l of BaCl_2
 5×10^{-3} to 3×10^{-4} eq./l of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 1×10^{-3} to 2.3×10^{-5} eq./l of CaCl_2
 5×10^{-3} to 5×10^{-7} eq./l of NaCl , and CsCl
 1×10^{-3} to 2×10^{-6} eq./l of Na_2CrO_4)

were shaken for 10, 20, 30, and 40 min in *pvc* tubes with suitable amounts of precipitate of BaSO_4 (ranging from 25–1000 mg), then centrifugated and counted; the results were plotted as a function of the time of adsorption and extrapolated to $t = 0$ in order to obtain the exchange with the surface layer only.

The results were interpreted by means of the well-known equation for surface exchange adsorption equilibrium², stating that the ratio of the total numbers of Ba-ions in the solution and in the surface of the precipitate, and the corresponding number for Pb-ions are in a constant proportion, $f(\text{Pb})$. For the special case of a Ba-salt in solution, $f(\text{Ba}) = 1$. If the volume of the solution is v , the equilibrium concentration c , the mass of precipitate g , the number of equivalents exchanged per g of BaSO_4 x , the number of exchangeable cation equivalents per g of BaSO_4 t , we have the formula

$$\frac{gx/g(t-x)}{cv/gx} = f \quad \text{or} \quad \frac{gx}{cv} = f + ft \frac{1}{x} \quad (1)$$

Therefore we have plotted gx/cv as a function of $(1/x)$ (Fig. 1a for BaCl_2 and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; Fig. 1b for CaCl_2). Straight curves are obtained. The curve for BaCl_2 shows a value $f(\text{Ba}) = 1$, as required; $f(\text{Pb}) = 0.44$; for CaCl_2 the straight line passes so nearly through the origin, that $f(\text{Ca})$ cannot be obtained from the Figure.

The lines for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and BaCl_2 both yield a value for $t = 1.4 \times 10^{-5}$ eq./g. If this value is known, the value $f(\text{Ca})$ can be obtained from the slope of the straight line in Figure 1b; this yields $f(\text{Ca}) = 0.00137$.

We also studied the adsorption of NaCl , CsCl , and Na_2CrO_4 from aqueous solutions; there was no measur-

¹ A. J. RUTGERS and W. VAN DEN HEUVEL, *Exper.* 9, 481 (1955).

² I. M. KOLTHOFF and W. M. MAC NEVIN, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 439 (1936).