

2,3 μg Hg und bei 20°C 14,2 μg Hg/l Luft zu ermöglichen. Die vorliegende kritische Untersuchung zeigt, mit welcher Vorsicht die Analysenergebnisse von mineralogischen Sammlungsmaterial bei geochemischen Spurenuntersuchungen bisweilen zu werten sind. Dies trifft besonders für Elemente und Verbindungen mit niederem Siedepunkt, wie zum Beispiel für Quecksilber, zu.

Der Untersuchungsbefund zeigt aber auch, was dem Lagerstättengeologen schon bekannt ist, dass Quecksilbererze (auch gediegen Quecksilber) oft bevorzugt von bituminösen oder graphitführenden Sedimenten angereichert werden können. In der Hauptsache kommt wohl Zinnerber (HgS) aus einem Natrium-Quecksilber-Sulfidkomplex in hydrothermalen Lösungen zur Ausscheidung. Es kann jedoch auch metallisches Quecksilber, vor allem nach Reduktionsprozessen, in der primären Aureole von Quecksilberlagerstätten als Dampf auftreten und eine Erhöhung der Hg-Konzentration über den Durchschnitt im Nebengestein bewirken. Vergleiche auch SAUKOW³.

Eine Arbeit über die Geochemie des Quecksilbers, insbesondere in sedimentären Gesteinen, ist in Vorbereitung. Eine neue emissionspektrographische Methode gestattet den Nachweis dieses Metalles bis in den Bereich seines Häufigkeitswertes in der Erdkruste.

Für die Bereitstellung von Proben danken wir den Vorständen der Mineralogischen Institute, Herrn Prof. Dr. F. MACHATSCHKI (Universität Wien), Herrn Prof. Dr. WIESENER (Universität Wien), Herrn Prof. Dr. H. HERITSCH (Universität Graz), dem Kustos des Johanneums in Graz Dr. E. KRAJICEK, dem Krahuletzmuseum in Eggenburg und nicht zuletzt Herrn Dir. Dr. G. KLAR (Graphitbergbau Kaisersberg-Wien).

I. JANDA und E. SCHROLL

Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal und Mineralogisches Institut der Universität Wien, 1. Dezember 1958.

Summary

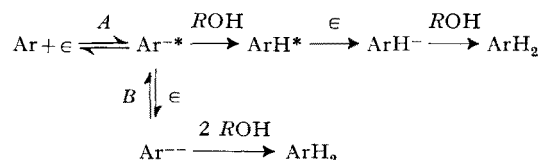
An investigation of 104 natural graphites shows in most of the samples a content < 1 ppm mercury (Hg). An emissionspectrochemical method was used by the double-arc from L. H. AHRENS. There are samples in the mineralogical collections with contents > 10 ppm Hg, if metallic mercury is present in these collections.

Reduction of Monobenzenoid Compounds by Metal-Ammonia-Alcohol Systems

The mechanism of the reduction of monobenzenoid compounds to dihydro-derivatives is of more than academic interest, since the experimental conditions in any given case must be carefully and logically chosen. Experimentally, it is found that addition of hydrogen atoms to the ring occurs: (a) in $\alpha\delta$ -positions; (b) in such a way as to avoid positions substituted by dimethylamino-, alkoxy-, and alkyl groups in that order but 1,4- in a ring carrying a carboxyl group.

The mechanism was first discussed¹ in terms of possible addition of hydrogen atoms, but this idea was abandoned² in favour of a mechanism involving the preliminary addition of two electrons to the aromatic nucleus, followed by two protons. This mechanism shows no very obvious requirement for a proton source, and was later

e. g.³ replaced by a process involving the initial addition of one electron. The equilibria and reactions concerned can be represented by

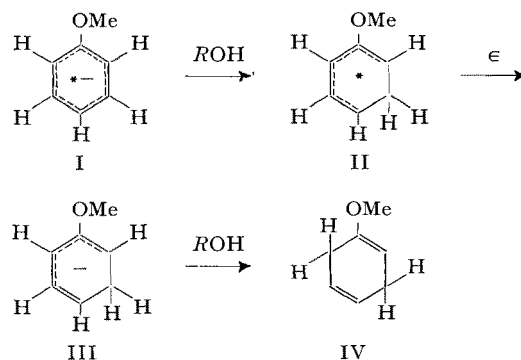


The equilibrium *A* is thought to be far to the left in monobenzenoid compounds and equilibrium *B* not present at all except in polycyclic compounds. Reduction is therefore permitted only by the presence of an alcohol, which, unlike ammonia, is sufficiently acidic to protonate the anion-radical $\text{Ar}^{\cdot-}$. Subsequent stages to ArH_2 will then be rapid and probably irreversible.

Recently⁴ a mechanism has been proposed which is more or less equivalent to the initial addition of a hydrogen atom. It proposes a ternary interaction of the substrate and electron and a solvated proton. None of the evidence cited is inconsistent with our mechanism. Some of it we believe to be inapplicable or incorrect. For example the alleged non-reducibility of dibenzothiophene and of isoquinoline is incorrect. These substances are reducible in one stage as well as in two experimental stages of metal addition followed by alcohol addition and there is no need to postulate a different mechanism for the one-stage process. The subsequent stages of reduction will be the same on either mechanism.

On the basis of protonation of an anion-radical, e. g. (I), we would expect the first proton to add to the point of greatest free charge density, i. e. *meta* to an electron-donating substituent to give (II). Further addition of an electron will then give the anion (III) which has already been shown experimentally⁵ to add the second proton by a kinetically-controlled process to give (IV) which is the observed product of reduction of anisole.

This argument is simply extended to benzenes doubly substituted with electron-releasing groups in 1,3- or 1,4-positions. A particularly interesting case is (V) which experimentally is reducible to give (VI). Here initial addition should be in the unoccupied position *meta* to the methoxyl-group; $\alpha\delta$ -addition would then necessarily give the observed product. In the reduction of 2-alkylanisoles both *meta* positions are unoccupied, but in practice the predominant isomer is that produced by initial proton addition *ortho* rather than *para* to the alkyl substituent to give mainly the 3,6-dihydro-derivative



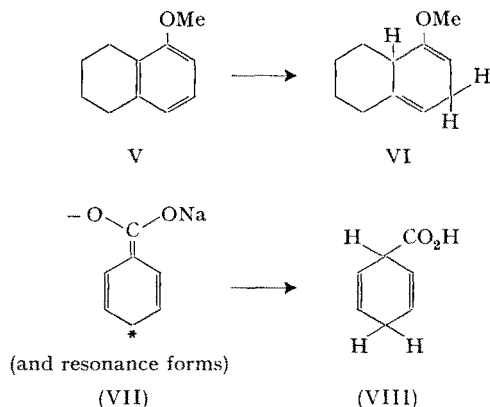
¹ A. J. BIRCH, J. chem. Soc., 1944, 430.

² A. J. BIRCH (Miss), A. R. MURRAY, and H. SMITH, J. chem. Soc., 1951, 1945.

³ A. J. BIRCH, J. R. Inst. Chem., 100, 86 (1957).

⁴ W. HUCKEL, Liebigs Ann. Chem., 614, 417 (1958).

⁵ A. J. BIRCH, J. chem. Soc. 1950, 1551.



The case of the electron-attracting carboxyl group (as its salt) is also clear; it should, and does, facilitate reduction by stabilising the anion-radical (VII) and also leads to 1,4-reduction (VIII).

These mechanisms are capable of explaining the effects of substituents on ease of reduction: the greater the electron-donating effects of these groups the more difficult the reduction. They explain the role of the dipolar and associated ammonia as a solvent, in stabilising the intermediate ions and ion-radicals by solvation, and they explain the necessity for a proton source and the nature of the products as noted above. A more detailed consideration of the experimental background will be published elsewhere.

A. J. BIRCH, D. NASIPURI, and H. SMITH

Department of Chemistry, University of Manchester, December 10, 1958.

Zusammenfassung

Die Reduktion der Monobenzenoidverbindungen mit Alkalimetall und Alkoholen im flüssigen Ammoniak wird unter der Annahme diskutiert, dass die erste Stufe des Reaktionsmechanismus die Addition eines Elektrons darstellt. Dieser Mechanismus erklärt insbesondere die Orientierung der 1,4-Addition der Wasserstoffatome.

Synthese des Flavopereirins¹

Wir haben das Indolalkaloid Flavopereirin (VII)², das inzwischen auch von LE HIR, JANOT und VAN STOLK³ sowie von PRASAD und SWAN⁴ auf anderen Wegen aufgebaut werden konnte, folgendermassen synthetisiert (siehe Formel).

Durch Alkylierung des aus β -Äthylpyridin und Phenacylbromid erhältlichen Pyridiniumsalzes II mit dem quaritären Salz des Gramins I erhielten wir III, das durch Erwärmen mit methanolischer Kalilauge zu IV (Smp. des Jodids 164°C) und Benzoesäure hydrolytisch gespalten wurde⁵. Dieses Pyridiniumsalz liess sich nach der Methode von SCHÖPF *et al.*⁶ durch Hydrierung in methanolisch-alkalischer Lösung mit Raney-Nickel bis zur Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff in das nicht in Substanz isolierte Tetrahydropyridin-Derivat V überführen. Beim 16stündigen Aufbewahren von V in salzsaurer Lösung erreicht man eine Verknüpfung der beiden α -Stellungen von Indol- und Pyridinkern zum Indolochinolizidin VI [Smp. des Pikrats 211°C (Zers.)⁷]. Die (ölige⁸) Base VI lieferte bei der Dehydrierung mit Palladium Flavopereirin (Smp. des Perchlorats 329°C, Lit.⁴: 330–331°C), das mit dem natürlichen Alkaloid im IR.-Spektrum übereinstimmte.

¹ Beiträge zur Chemie des Indols, XII. Mitt.; XI. Mitt.: J. THESING und F. H. FUNK, Chem. Ber. **91**, 1546 (1958).

² Isolierung und Konstitutionsermittlung: O. BEJAR, R. GOUTAREL, M. M. JANOT und A. LE HIR, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 2066 (1957).

³ A. LE HIR, M. M. JANOT und D. VAN STOLK, Bull. Soc. chim. France **1958**, 551.

⁴ K. B. PRASAD und G. A. SWAN, J. chem. Soc. London **1958**, 2024.

⁵ Analoge Synthesen vgl. J. THESING, H. RAMLOCH und C. H. WILLERSINN, Chem. Ber. **89**, 2896 (1956).

⁶ C. SCHÖPF, G. HERBST, R. RAUSCH und G. SCHRÖDER, Angew. Chem. **69**, 391 (1957).

⁷ Analoge Synthese vgl. J. THESING, H. RAMLOCH, C. H. WILLERSINN und F. FUNK, Angew. Chem. **68**, 387 (1956).

⁸ N. A. HUGHES und H. RAPOPORT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1604 (1958), beschreiben eine durch Hydrierung von VII erhaltene Base der Konstitution VI vom Smp. 233–235°C. Die Substanz ist vielleicht ein Diastereomeres unserer Base.

