

hand was determined while the zinc was diffusing through a saturated oxide lattice. The widely divergent results of Lindner on compressed sintered polycrystalline pellets of zinc oxide and of Moore and Williams on single crystals of zinc oxide are explained in a similar manner. That is, the drastic preannealing in the sintering stages of Lindner's experiments permitted saturation of the oxide powder by decomposition of the oxide as already reported (15), while the very moderate preannealing procedure by Moore and Williams produced only a very small concentration of interstitial zinc.

The author is grateful to Mr. J. A. Hackett, J. Bradley Streit Company Ltd., and Mr. Louis Chesler, all of Toronto, Ontario, and a benefactor who wishes to remain anonymous.

1. G. HEILAND, E. MOLLWO, and F. STOCKMANN. *Solid State Phys.* **8**, 191 (1959).
2. G. HEILAND and E. MOLLWO. *Discussions Faraday Soc.* **28**, 123 (1959).
3. W. J. MOORE. Progress Report U.S. Atomic Energy Commission. Indiana University, Bloomington, Indiana. August 1, 1958.
4. W. J. MOORE and J. K. LEE. *Trans. Faraday Soc.* **47**, 501 (1951).
5. A. KRUPKOWSKI and S. BALICKI. *Métaux & corrosion*, **12**, 89 (1937).
6. E. GEBHARDT. *Z. Metallk.* **37**, 87 (1946).
7. E. A. SECCO and W. J. MOORE. *J. Chem. Phys.* **26**, 942 (1957).
8. E. G. SPICAR. Dissertation, University of Stuttgart, Germany. 1956.
9. H. LAMATSCH. Diplomarbeit, University of Erlangen, Germany. 1958.
10. R. LINDNER. *Acta Chem. Scand.* **6**, 457 (1952).
11. W. J. MOORE and E. L. WILLIAMS. *Discussions Faraday Soc.* **28**, 86 (1959).
12. R. POHL. *Z. Physik*, **155**, 120 (1959).
13. R. ARNETH. Diplomarbeit, University of Erlangen, Germany. 1955.
14. E. A. SECCO. *Discussions Faraday Soc.* **28**, 94 (1959); Fourth International Symposium on the reactivity of solids, Amsterdam, 1960. In press.
15. E. A. SECCO. *Can. J. Chem.* **38**, 596 (1960).
16. J. CRANK. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1956. p. 90.
17. C. WAGNER. *Atom movements*. Am. Soc. Metals, Cleveland, 1953. p. 153.

RECEIVED JANUARY 20, 1961.  
CHEMISTRY DEPARTMENT,  
ST. FRANCIS XAVIER UNIVERSITY,  
ANTIGONISH, NOVA SCOTIA.

### CONNAISSANCE DES *tert*-BUTYL-4 NITROMÉTHYL-1 CYCLOHEXANOLS-1 *cis* ET *trans*

H. FAVRE ET D. GRAVEL

L'étude de la désamination nitreuse d' $\alpha$ -aminoalcools et plus particulièrement celle de la réaction de Tiffeneau (1) nous ont amenés à préparer les *tert*-butyl-4 nitrométhyl-1 cyclohexanols-1 *cis* (Ia) et *trans* (IIa) et à déterminer leurs configurations respectives. Nous posons que le groupe *tert*-butyle adoptera la conformation équatoriale (2, 3) dans les molécules étudiées.



Ia R = CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>  
Ib R = CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>  
Ic R = CH<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>  
Id R = CH<sub>3</sub>

IIa

III

IIb

L'action du nitrométhane sur la *tert*-butyl-4 cyclohexanone, en présence d'éthylate de sodium (4), conduit aux deux nitroalcools isomères *Ia* et *IIa*. Nous avons pu séparer facilement du mélange, par cristallisation fractionnée, l'isomère prédominant p.f. 86–87° et, plus difficilement, l'isomère p.f. 56–57°, qui ne représente que quelques pour-cents du mélange.

Nous attribuons la configuration *cis* au nitroalcool p.f. 86–87° après l'avoir transformé en méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanol-1 *cis* (*Id*), p.f. 93–95°, en passant par l' $\alpha$ -aminoalcool *Ib* et l'époxyde III. Cross et Whitham (5) viennent de décrire l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la *tert*-butyl-4 cyclohexanone et d'attribuer la configuration *cis* à leur isomère p.f. 89–90° et la configuration *trans* à l'isomère p.f. 70°; ils signalent toutefois que l'isomère *cis* n'est pas très pur. Dans nos mains les deux isomères purs fondent à 97–98° et 69–70°; nous leur attribuons les configurations *cis* et *trans* respectivement, après avoir mesuré les vitesses de saponification de leurs *p*-nitrobenzoates, à la manière de Hennion et O'Shea (3).

Le passage du nitroalcool *Ia* à l'alcool *Id* s'est fait de la manière suivante. L'aminoalcool *Ib*, obtenu de *Ia* par réduction par le nickel de Raney (4), a été désaminé par l'acide nitreux; le produit brut de désamination a été réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium, puis oxydé par l'acide chromique et chromatographié: on isole la *tert*-butyl-4 cycloheptanone et l'alcool *Id*. Ces résultats font du produit de désamination de l'aminoalcool *Ib* un mélange de *tert*-butyl-4 cycloheptanone et de l'époxyde III.<sup>1</sup> Cet époxyde n'a pas été isolé; outre sa transformation en alcool tertiaire *Id*, qui prouve son existence dans les produits de la désamination de *Ib*, il a été caractérisé par un pipéridinoalcool (6) dont la formule probable est *Ic*, à l'image de l'ouverture des époxydes dissymétriques par les amines (7, 8). La *tert*-butyl-4 cycloheptanone,<sup>2</sup> produit majeur de la désamination, a été caractérisée par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Pour que la preuve de configuration avancée ici soit valable il faut qu'il n'y ait aucune inversion de configuration en passant de *Ia* à *Ib* à III à *Id*. Les étapes *Ia*  $\rightarrow$  *Ib* et III  $\rightarrow$  *Id* n'offrent pas de difficultés d'interprétation; elles se font avec rétention de configuration; pour le passage de *Ib* à III, nous avançons un mécanisme retenant la configuration, à l'image de la formation des époxydes dans l'agrandissement de cycle des cyclanones par le diazométhane (11) et dans la désamination nitreuse d'aminoalcools axiaux chez les stéroïdes (12, 13, 14).

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE<sup>3</sup>

##### 1. *tert*-Butyl-4 nitrométhyl-1 cyclohexanols-1 *cis* et *trans* (*Ia* et *Ib*)

En suivant fidèlement les indications opératoires de Dauben *et al.* (4) 25 g de *tert*-butyl-4 cyclohexanone conduisent à 25.8 g (74%) du mélange des deux nitroalcools, *Ia* et *Ib*, p.f. brut 65–75°. Après une recristallisation dans de l'éther de pétrole on isole 20 g de *tert*-butyl-4 nitrométhyl-1 cyclohexanol-1 *cis* (*Ia*) (prismes incolores), p.f. 86–87°. Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N: C, 61.37; H, 9.83; N, 6.51. Trouvé: C, 61.29; H, 9.91; N, 6.46%. L'isomère *trans* (*IIa*) (paillettes incolores, 400 mg) p.f. 56–57°, s'obtient par 10 recristallisations fractionnées du résidu. Trouvé: C, 61.39; H, 9.84; N, 6.49%.

<sup>1</sup>Il est bien connu que la cétone agrandie est le produit majeur de la désamination des aminométhyl-1 cyclohexanols-1 (1). Overberger et Katchman (9) ont signalé la formation d'époxydes dans la série hétérocyclique.

<sup>2</sup>Nozoe et ses collaborateurs (10) ont obtenu cette cétone en agrandissant la *tert*-butyl-4 cyclohexanone par le diazométhane.

<sup>3</sup>Les points de fusion (p.f.) ont été déterminés en tubes capillaires, avec un thermomètre étalonné avec des substances pures de p.f. connu, en provenance du Bureau des Standards de Washington.

2. *tert*-Butyl-4 aminométhyl-1 cyclohexanol-1 *cis* (Ib)

En suivant fidèlement le mode opératoire de Dauben *et al.* (4) 25 g du nitroalcool Ia, p.f. 86–87°, conduisent à 21.6 g (84%) du chlorhydrate du *tert*-butyl-4 aminométhyl-1 cyclohexanol-1 *cis* (Ib), p.f. 235–236°. Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>ONCl: C, 59.57; H, 10.91; N, 6.32. Trouvé: C, 59.40; H, 10.91; N, 6.37%.

3. Désamination du *tert*-butyl-4 aminométhyl-1 cyclohexanol-1 *cis*

À 1.2 g de chlorhydrate de *tert*-butyl-4 aminométhyl-1 cyclohexanol-1 *cis* dans 20 ml d'eau on ajoute 5.5 ml de soude 0.1 *N* pour libérer l'amine de son sel et 9.3 ml d'acide acétique glacial. La petite quantité de chlorure de sodium ne nuit pas à la réaction.

Le mélange est refroidi à 0° et une solution de 1.12 g de nitrite de sodium dans 4.5 ml d'eau est ajoutée goutte à goutte, en 45 minutes. Le mélange est ensuite agité à 0° pendant 2 heures, puis neutralisé par addition d'une solution de soude à 20%, sans que la température ne s'élève au dessus de 0°. On doit cesser l'addition de la soude au moment où l'aminoalcool non-réagi commence à se séparer sous forme de précipité blanc. On ajoute assez d'acide acétique glacial pour redissoudre le précipité, puis 15 gouttes en excès.

La solution acide est extraite à l'éther. Les solutions étherées sont lavées au bicarbonate de sodium à 5%, à l'eau saturée de chlorure de sodium puis réunies, séchées et évaporées. On obtient une huile jaune pesant 795 mg. Des eaux acides on retire, à la manière habituelle l'aminoalcool qui n'a pas réagi (70 mg). Le produit brut de la réaction (795 mg) est repris par 10 ml de méthanol et 1 ml de pipéridine, puis chauffé à reflux pendant 2 heures. Le solvant est évaporé sous vide à 50°. Le résidu est repris par 100 ml d'éther anhydre; cette solution étherée est lavée par de l'eau jusqu'à neutralité puis extraite par trois portions de 10 ml d'acide chlorhydrique aqueux 10%.

On examine (A) les solutions aqueuses et (B) la solution étherée.

(A) Les solutions aqueuses acides sont réunies et évaporées sous vide. On obtient ainsi 82 mg de chlorhydrate de *tert*-butyl-4 pipéridinométhyl-1 cyclohexanol-1 *cis*, p.f. 242–243°. Calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>ONCl: C, 66.29; H, 11.13; N, 4.83. Trouvé: C, 66.18; H, 10.92; N, 4.87%.

(B) La solution étherée est lavée au bicarbonate de sodium à 10%, à l'eau saturée de chlorure de sodium puis séchée et évaporée. On obtient ainsi 768 mg de *tert*-butyl-4 cycloheptanone sous forme d'huile jaune que l'on caractérise par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone p.f. 146–147°. Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: C, 58.61; H, 6.94; N, 16.08. Trouvé: C, 58.58; H, 6.92; N, 16.19%.

4. Méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanols-1 *cis* et *trans* (Id et IIId)

Une solution de 10 g de *tert*-butyl-4 cyclohexanone dans 50 ml d'éther anhydre est traitée à 0° par de l'iodure de méthylmagnésium (préparé à partir de 2.37 g de magnésium et de 23.9 g d'iodure de méthyle dans 160 ml d'éther anhydre) à la façon habituelle. Le mélange des alcools tertiaires est un solide blanc (10.9 g) p.f. 40 à 58°.

Une partie du produit (9.7 g) est mise en solution dans 100 ml d'éther de pétrole (p. éb. 30–43°) et chromatographiée sur 388 g d'alumine Merck pour chromatographie.

L'élution de la colonne donne: (a) par de l'éther anhydre, une trace de cétone non réagie, identifiée par son spectre infrarouge; (b) par un mélange éther 95% – chloroforme 5%, 4.06 g de méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanol-1 *trans* p.f. 69–70° (après sublimation); Cross et Whitham donnent (5) p.f. 70°; (c) par un mélange chloroforme 90% – méthanol 10%, 4.16 g de méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanol-1 *cis* p.f. 97–98° (recristallisation dans l'éther de pétrole). Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O: C, 77.58; H, 13.02. Trouvé: 77.47; H, 13.20%.

Les résultats de cette chromatographie montrent que l'isomère *cis* et l'isomère *trans* se sont formés dans un rapport de 1:1.

*p*-Nitrobenzoates des méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanols-1 *cis* et *trans*

Préparation selon Hennion et Barrett (15).

*Cis*: p.f. 128–129° (EtOH–eau). Trouvé: C, 67.72; H, 7.94; N, 4.50%.

*Trans*: p.f. 115–116° (EtOH–eau). Trouvé: C, 67.66; H, 7.91; N, 4.48%. Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N: C, 67.69; H, 7.89; N, 4.39%.

5. Preuve de configuration du nitroalcool Ia

Le produit brut (1.9 g) obtenu à la suite de la désamination nitreuse de 2.5 g de chlorhydrate du *tert*-butyl-4 aminométhyl-1 cyclohexanol-1 p.f. 235–236° (voir section 3) est immédiatement réduit par 1.9 g d'hydruure de lithium et d'aluminium dans 50 ml d'éther. Le produit de réaction est une huile incolore.

Une solution de 1.0 g de cette huile dans 25 ml d'acide acétique glacial est traitée, à 15°, par 500 mg d'anhydride chromique, ajoutée par petites portions. Le mélange est agité à la température de la pièce pendant 48 heures, puis versé dans 300 ml d'eau glacée et extrait par de l'éther de pétrole (p. éb. 30–43°). La couche organique est lavée par NaHCO<sub>3</sub> 10% et à l'eau, puis séchée et évaporée. Le produit brut de la réaction (600 mg) est chromatographié sur 15 g d'alumine Merck pour chromatographie. L'élution de la colonne par un mélange éther de pétrole – éther, donne la *tert*-butyl-4 cycloheptanone, identifiée par son spectre infrarouge et l'élution par de l'éther anhydre donne un solide blanc, p.f. 93–95°, dont le spectre infrarouge est identique à celui du méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanol-1 *cis*, p.f. 97–98°. Point de fusion mixte avec un échantillon authentique: 95–96°.

6. Configuration des alcools tertiaires Id et IId

La configuration des alcools tertiaires est déterminée par l'étude des taux de saponification des *p*-nitrobenzoates à 24.8° dans le mélange acétone–eau, 4–1. La méthode employée est celle utilisée par Hennion et O'Shea (3).

Le *p*-nitrobenzoate de méthyl-1 *tert*-butyl-4 cyclohexanol-1 *trans*, p.f. 115–116°, a donné (deux essais):  $k_2 = 4.9 \times 10^{-4}$  et  $4.6 \times 10^{-4}$ , moyenne:  $4.75 \times 10^{-4}$  litre mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>. L'isomère *cis*, p.f. 128–129°, a donné (deux essais):  $k_2 = 20.8 \times 10^{-4}$  et  $19.5 \times 10^{-4}$ ; moyenne  $20.2 \times 10^{-4}$  litre mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>.

Nous exprimons nos remerciements au Conseil National des Recherches du Canada, pour une bourse (D.G.) et un octroi de recherches (H.F.), ainsi qu'aux Établissements Dow Chemical of Canada Ltd., Montréal, pour la quantité généreuse de *tert*-butyl-4 cyclohexanols-1 mise à notre disposition.

1. P. A. S. SMITH et D. R. BAER. Organic reactions. Vol. XI. John Wiley & Sons, Inc., New York 1960. p. 157.
2. S. WINSTEIN et N. J. HOLNESS. J. Am. Chem. Soc. **77**, 5562 (1955).
3. G. F. HENNION et F. X. O'SHEA. J. Am. Chem. Soc. **80**, 614 (1958).
4. H. J. DAUBEN, JR., H. J. RINGOLD, R. H. WADE et A. G. ANDERSON, JR. J. Am. Chem. Soc. **73**, 2359 (1951).
5. B. CROSS et G. H. WHITHAM. J. Chem. Soc. 3892 (1960).
6. E. MOSETTIG et A. BURGER. J. Am. Chem. Soc. **52**, 3456 (1930).
7. S. WINSTEIN et R. B. HENDERSON. Heterocyclic compounds. Vol. 1. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1950. p. 33.
8. M. TIFFENEAU, P. WEILL et B. TCHOUBAR. Compt. rend. **205**, 54 (1937).
9. C. G. OVERBERGER et A. KATCHMAN. J. Am. Chem. Soc. **78**, 1965 (1956).
10. T. NOZOE, H. KISHI et A. YOSHIKOSHI. Proc. Japan Acad. **27**, 149 (1951).

11. R. ROBINSON et L. H. SMITH. *J. Chem. Soc.* 371 (1937).
12. M. MOUSSERON. *Bull. soc. chim. France*, 1008 (1956).
13. R. J. W. CREMLYN, D. L. GARMAISE et C. W. SHOPPEE. *J. Chem. Soc.* 1847 (1953).
14. F. WINTERNITZ et S. LADABAUM. *Bull. soc. chim. France*, 597 (1960).
15. G. F. HENNION et S. O. BARRETT. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2148 (1957).

REÇU LE 4 AVRIL 1961.  
 DÉPARTEMENT DE CHIMIE,  
 UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL,  
 MONTRÉAL, QUÉ.

### A CHEMILUMINESCENT REACTION\*

H. W. HOLDEN† AND K. O. KUTSCHKE

Recently, Vasil'ev *et al.* (1) observed weak chemiluminescence during the thermal decomposition of certain compounds. Several hydroperoxides were decomposed in their preparative solutions; benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile were studied in chlorobenzene solution. The temperature dependence of the luminescent intensity led the authors to suggest that the emission arose as a rare event which occurred during the combination of radicals. While the evidence for this interpretation is not yet conclusive, it has the corollary that stabilization by emission should be a more probable event in the gas phase where deactivating collisions occur less frequently.

We wish to report here the observation of luminescence in a system containing gaseous ethyl hyponitrite, undergoing thermal decomposition, upon the addition of acetaldehyde. The light was observed with a 1P21 photomultiplier tube in an Eldorado PH200 photometer at signal-to-noise ratios as high as 20 to 1 under some experimental conditions. The system was chosen since it was anticipated that it would contain large concentrations of acetyl radicals produced by the thermal reactions



In general terms it was hoped to produce the low-lying triplet state of biacetyl, which possesses a high phosphorescent efficiency (2), by the combination of acetyl radicals formed in [2]. The triplet state is well known in the photochemistry of biacetyl; details of the latter have been reviewed in considerable detail (3).

Ethyl hyponitrite was prepared by Partington and Shah (4) by the esterification of silver hyponitrite with ethyl iodide; they reported a rapid decomposition at 70° C. In our preparation a liberal excess (25–30 mole%) of the silver salt was used (we are indebted to Dr. L. C. Leitch for a supply of silver hyponitrite); this was required because of difficulties encountered in removing ethyl iodide from earlier preparations. The ester, dried over CaCl<sub>2</sub>, was introduced into the vacuum system along with a small residue of ether solvent. While the ester was being outgassed at –85° C, it was observed to solidify gradually as the ether was removed. The ester was distilled at –10° C to a storage tube held at –85° C and was stored behind a mercury cutoff. It was crystalline in appearance and melted at a temperature slightly above the –85° C storage temperature.

The cell system consisted of a Pyrex vessel of 8-cm<sup>3</sup> capacity having a thinned window. It was contained in an oven and connected by 6 mm i.d. tubing to a magnetically

\*Issued as N.R.C. No. 6330.

†N.R.C. Postdoctoral Fellow 1958–60. Present address: Central Research Laboratory, Canadian Industries Limited, McMasterville, Quebec.