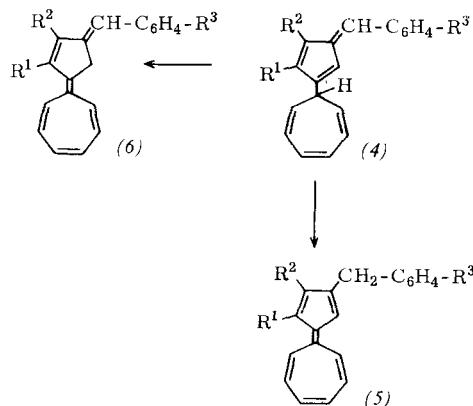


– konkurriert bei der analogen Umlagerung von (4b) mit zunehmendem Acceptorcharakter von R³ die Bildung der vinylogen Heptafulvene (6b). Das chemische Verhalten dieser Substanzklasse – glatte Addition von Säuren und von Basen, Ort des elektrophilen Angriffs, Adduktbildung – ist in Einklang mit der im Übergangszustand begünstigten π -Elektronen delokalisierung.



(a): R¹R² = —C₄H₄—; R³ = —CN, —Cl, —H, —OCH₃, —N(CH₃)₂
 (b): R¹ = R² = H; R³ = —CN, —Cl, —H, —OCH₃, —N(CH₃)₂

NMR-spektroskopische Untersuchungen an (4) bis (6) sowie an Prototypen von (2) und (3) ergaben, daß in diesen cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen die π -Bindungen weitgehend lokalisiert sind. Unter Annahme dieses für Olefine typischen Wechsels der Bindungslängen führen MO-Rechnungen für (1) (Nakajima) zu einer experimentell verifizierten N-V-Anregung [*] (berechnet 3,20 eV; gefunden 3,16 eV).

[VB 782]

Komplexbildungsreaktionen mit Polymolybdat-Ionen

K. F. Jahr, Berlin

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 20. Januar 1964

Bei konduktometrischen, potentiometrischen, spektralphotometrischen und salzkryoskopischen Titrationen von angesäuerten Na₂MoO₄-Lösungen (1,0 bis 1,6 H⁺/MoO₄²⁻) mit Lösungen von Te(OH)₆ können Tellurmolybdate nachge-

[*] Unter N-V-Anregung versteht man Elektronenübergänge vom höchsten besetzten Molekülniveau zum niedrigsten Anregungs-Singulettzustand.

wiesen werden. Mit zunehmender Konzentration an Te(OH)₆ entstehen in Lösungen mit 1,0 bis 1,14 H⁺/MoO₄²⁻ nacheinander ein Tellur-1:12-, -1:7- und -1:6-Molybdat; bei 1,33 H⁺/MoO₄²⁻ bildet sich zuerst der 1:7-, dann der 1:6-Komplex. Bei Titrationen mit Al³⁺-Salzlösungen entstehen erst ein Aluminium-1:7-, dann ein -1:6-Molybdat; ein 1:12-Komplex ist nicht nachweisbar.

Der Tellur-1:6-Komplex, das bekannte TeMo₆O₂₄⁶⁻, bildet einen ebenen Ring aus sechs MoO₆-Oktaedern mit Te⁶⁺ in der Mitte. Der neue 1:7-Komplex wird als Additionsverbindung von H₄TeO₆²⁻ an das „Paramolybdat-Ion“, Mo₇O₂₄⁶⁻, gedeutet, der neue 1:12-Komplex als 1-Tellur-2-hexamolybdat-Ion mit Te⁶⁺ als oktaedrisch koordiniertem Zentral-Ion zwischen zwei sandwichartig übereinanderliegenden Mo₆O₂₄-Ringen. Das 1-Tellur-1-hexamolybdat ist, wie die salzkryoskopischen Messungen zeigen, bei zwei H⁺/MoO₄²⁻-Verhältnissen (1,14 und 1,50) optimal beständig, weil es aus zwei verschiedenen Hexamolybdat-Ionen entstehen kann, die bei diesen Verhältnissen vorherrschen.

Durch konduktometrische Titration von sauren Molybdatlösungen (1,5 H⁺/MoO₄²⁻) mit freier H₃PO₄ bildet sich unter H⁺-Verbrauch ein Phosphor-1:12-Molybdat. Dieser Komplex, der erst in stärker saurer Lösung unter Kondensation in das bekannte 1-Phosphor-1-dodekamolybdat übergeht, wird als Einschlußverbindung mit einem Phosphat-Ion in einem hohlkugelförmigen Dodekamolybdat-Ion gedeutet, das in derart sauren Lösungen mit einem Hexamolybdat-Ion im Gleichgewicht steht. Daß das Dodekamolybdat-Ion einen Hohlraum hat, der die Bildung von Einschlußverbindungen gestattet, wird durch die ebenfalls konduktometrisch und spektralphotometrisch nachgewiesene Entstehung eines 1-Methylrot-1-dodekamolybdat-Ions gezeigt. Setzt man einer Molybdatlösung mit 1,5 H⁺/MoO₄²⁻ Methylrot zu, so wird die zunächst rote Lösung allmählich gelb, weil der Indikator beim Einbau in den Hohlraum des Dodekamolybdat-Ions in das Anion überführt wird. Selbst bei Zugabe von viel Schwefelsäure wird die Lösung nicht wieder rot; Phosphorsäure dagegen verdrängt den Indikator aus dem Hohlraum unter Bildung des stärker komplexen 1-Phosphor-dodekamolybdat-Ions, und der wieder frei gewordene Indikator färbt die Lösung rot. — Zutropfen von Ammoniak zur gelben Lösung des Einschlußkomplexes bewirkt den Abbau der Dodeka- zu Hexamolybdat-Ionen, setzt somit den Indikator in Freiheit, der die zunächst noch saure Lösung rot färbt.

Einschlußkomplexe können sich unter Kondensation in echte Heteropolysäuren umwandeln, die rein anorganische Chelatkoplexe sind. Eingeschlossen und komplexbunden werden aber nur solche Reaktionspartner, die nach Größe, Struktur und Koordinationsvermögen in den Hohlraum des Isopolyanions hineinpassen.

[VB 784]

RUND SCHAU

Die Elektronenspinresonanzspektren der niedrigsten Triplettzustände von Benzol, Toluol, Triptycen und Tribenzotriptycen maßen M. S. deGroot und J. H. van der Waals. Die Triplettzustände wurden durch UV-Bestrahlung in glasig erstarrter Lösung bei 77 oder 20°K erzeugt. Aus der Analyse der stark temperaturabhängigen Linienform der Spektren ließen sich folgende Schlüsse ziehen: die energieärmste Konfiguration von Benzol im ersten Triplettzustand ist kein reguläres Sechseck; äquivalente Konformationen dieses Moleküls wandeln sich etwa 10⁹–10¹⁰ mal in der Sekunde ineinander um. Bei den Triplettzuständen von Triptycen und Tribenzotriptycen wandert die Anregungsenergie zwischen den Benzol- bzw. Naphthalin-Teilsystemen, beim Tribenzotriptycen etwas langsamer als beim Triptycen. Bei Temperaturerniedrigung sinkt die Geschwindigkeit der Energiewanderung; bei 20°K ist der Übergang von Anregungsenergie bei Tri-

benzotriptycen von einem Naphthalinsystem zum andern praktisch nicht mehr möglich. / Molecular Physics 6, 545 (1963) / –Hz. [Rd 802]

Das Cyclononatetraenyl-Anion (2), ein aromatisches 10-Elektronen-System mit geschlossenen Molekularorbital-Schalen, stellten T. J. Katz und P. J. Garratt sowie E. A. Lalancette und R. E. Benson dar. Die Kernresonanzspektren des Kalium-, Lithium- und Tetraäthylammonium-cyclononatetraenids zeigen ein Singulett bei etwa τ = 3 ppm für die neun Ringprotonen und bestätigen einen planaren Ring mit neunzähliger Symmetrieachse sowie einen Elektronen-Ringstrom. Tetramethylammonium-cyclononatetraenid kann als stabiles, farbloses, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Salz isoliert werden. (2) ist eine stärkere Base als das Cyclopentadienyl-Anion. Hydrolyse von (2) führt zum cis-8,9-Dihydro-