

Magnetische Messungen an organischen Verbindungen mit der Kernresonanz

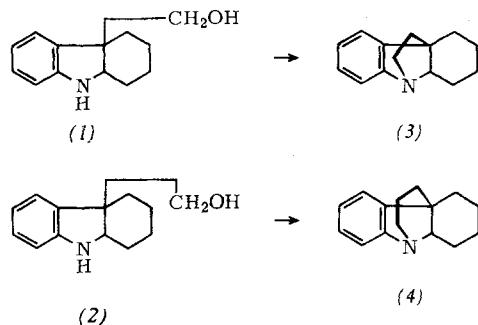
H.-J. Friedrich, Würzburg

[Vgl. Angew. Chem. 76, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964).]

Behinderte Mesomerie an neuen Indolinen mit fixierten Stickstoff-Verdrillungswinkeln

H. Fritz (Vortr.) und O. Fischer, Frankfurt/Main

Ausgehend von (1) und der ebenfalls von uns neu dargestellten Verbindung (2) (LiAlH_4 -Reduktion der entsprechenden Carbazolenin-propionsäure) konnten die beiden mesomerie-behinderten tetracyclischen Indolinsysteme (3) und (4) synthetisiert werden.



Mit Hilfe dieser beiden verdrillten Indoline konnte die sowohl theoretisch als auch im Zusammenhang mit den Chromophoren von Alkaloiden interessierende Frage beantwortet werden, bei welchem Torsionswinkel die $n-\pi$ -Konjugation so weit reduziert ist, daß ein Spektrum vom Anilintyp in ein Spektrum vom Benzoltyp übergeht. Dieser Verdrillungswinkel beträgt etwa 65° , denn (4), mit $\varphi = 60^\circ$, zeigt noch ein Indolin-Spektrum, (3), mit $\varphi = 70^\circ$, besitzt dagegen bereits ein Spektrum vom Benzoltyp. Durch experimentelle Bestimmung des Energieinhalts [*] von Verbindungen mit definierten Verdrillungswinkeln des Typs (3) und (4) besteht die Möglichkeit, die $\cos^2\varphi$ -Funktion [**] auf ihre quantitative Gültigkeit zu prüfen.

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an Metallorganylen des Siliciums und Vanadiums

H. P. Fritz (Vortr.) und C. G. Kreiter, München

$\text{C}_5\text{H}_5\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde bereits 1959 NMR-spektroskopisch untersucht [33]. Wir korrigierten und deuteten die damalige Signalzuordnung: Während bei -40°C das Spektrum des C_5H_5 -Restes aus Signalen eines olefinischen A_2B_2 -Systems und eines Methylen-Protons besteht, fallen ab $+80^\circ\text{C}$ alle Signale zusammen. Es läßt sich ein Austauschprozeß postulieren, dessen Potentialschwelle aus dem Spektrum zu etwa 3 kcal/Mol abgeschätzt werden kann. Eine „wandernde σ -Bindung“, entsprechend einer Valenztautomerie, wird diskutiert. Ein Problem der NMR-Spektroskopie von Metallkomplexen war das Protonen-NMR-Spektrum des $\text{C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ bei 30°C (ein Protonen-Signal der Halbwertsbreite von ca. 20 Hz [34]), welches sich nicht durch Spin-Spin-Kopplung des

[*] Methode: z.B. durch Ermittlung thermochemischer Daten.
[**] Die $\cos^2\varphi$ -Funktion beschreibt bekanntlich angenähert die Abhängigkeit der Mesomerieenergie eines konjuguierten Systems vom Verdrillungswinkel φ : $M\varphi = M_0 \cos^2\varphi$ (M_0 = Maximalwert der Mesomerieenergie ohne Verdrillung des Systems; $M\varphi$ = Mesomerieenergie, die das Konjugationssystem bei Verdrillung um den Winkel φ abgeben kann).

[33] W. Strohmeier u. R. M. Lemmon, Z. Naturforsch. 14a, 109 (1959).

[34] R. P. Werner u. S. A. Manastyrskyi, J. Amer. chem. Soc. 83, 2023 (1961).

^{51}V und ^1H deuten läßt). Bei -50°C fanden wir ein scharfes Signal, einem Satz äquivalenter Protonen entsprechend, wie sie aus der Röntgenstrukturanalyse [35] zu erwarten wären. Ein Carbonium-Ion C_7H_7^+ mit drei $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen und einer lokalisierten positiven Ladung erklärt das Normaltemperatur-Spektrum zwanglos. Ein theoretisches $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{D}$ -Spektrum läßt sich dem experimentell beobachteten anpassen [36].

Darstellung eines kristallisierten „Parawolframats A“

K. F. Jahr, J. Fuchs (Vortr.) und P. Witte, Berlin

Frisch angeseßene Wolframatlösungen ($7 \text{ H}^+ / 6 \text{ WO}_4^{2-}$) enthalten das sechsachsig aggregierte „Parawolframat-Ion A“, $(\text{HW}_6\text{O}_{21}\text{-aq})^{5-}$. Es befindet sich im Gleichgewicht mit einem Dodekamerion, dem „Parawolframat-Ion Z“. Die Parawolframat-Ionen A und Z lassen sich chemisch voneinander unterscheiden.

Die aus der wäßrigen Lösung kristallisierenden Salze enthalten ein Dodekamer Anion. Aus einer röntgenographischen Untersuchung des Natriumparawolframats von I. Lindqvist geht hervor, daß das Polyanion 5 Mole Konstitutionswasser gebunden enthält und demnach als $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ zu formulieren ist. – Die Struktur des hexameren Parawolframat-Ions A ist bis jetzt unbekannt. Bisher wurde vermutet, daß es ringförmig aus sechs über Kanten verbundenen WO_6 -Oktaedern aufgebaut ist. Demnach müßte es die Zusammensetzung $(\text{H}_7\text{W}_6\text{O}_{24})^{5-}$ besitzen.

Durch Hydrolyse des in Äthanol gelösten Wolfram(VI)-säuretetraäthylesters, $\text{WO}(\text{OR})_4$, in Gegenwart von Piperidin konnte jetzt ein Piperidiniumparawolframat dargestellt werden, das sich im Gegensatz zu den bisher bekannten Parawolframaten leicht in Wasser löst. Die wäßrige Lösung zeigt die Reaktionen des Parawolframat A. Die Analyse des Salzes beweist überraschenderweise, daß sein Anion weniger Konstitutionswasser besitzt als die Ionen $(\text{H}_7\text{W}_6\text{O}_{24})^{5-}$ und $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$; zwischen den möglichen Formulierungen $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22})^{5-}$ und $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$ kann zur Zeit analytisch noch nicht unterschieden werden.

Untersuchungen an Chalkogenokohlensäuren

G. Gattow, Göttingen

Trithiokohlensäure $\text{SC}(\text{SH})_2$ kristallisiert unterhalb $-26,9^\circ\text{C}$ monoklin in der Raumgruppe C_{2h}^5 mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterdimensionen betragen bei -100°C : $a = 13,02$, $b = 22,58$, $c = 5,88 \text{ \AA}$, $\beta = 90,0^\circ$; die röntgenographisch bestimmte Dichte ist $d_x = 1,69 \text{ g/cm}^3$. Die Kristallstruktur von $\text{SC}(\text{SH})_2$ wurde mit Patterson- und Fourier-Projektionen aufgeklärt und mit Differenz-Synthesen verfeinert; z. Z. beträgt der Zuverlässigkeitssfaktor der Struktur $R_{\text{hko}} = 0,11$. Das Gitter wird von isolierten $\text{SC}(\text{SH})_2$ -Molekülen aufgebaut, die über H-Brücken verbunden sind; die interatomaren Abstände liegen in der normalen Größenordnung.

Versuche, polymeres $(\text{CS}_2)_n$ herzustellen, führten zu folgendem Ergebnis: Während bei der Oxydation von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Br_2 in CHCl_3 röntgenamorphes $(\text{CS}_3)_n$ bis $(\text{CS}_{3,4})_n$ [$n = 8$ bis 10] entsteht, bildet sich bei der Umsetzung von wäßrigen Trithiocarbonat-Lösungen und von $\text{SC}(\text{SH})_2$ in CHCl_3 mit Thionphosgen unter HCl -Entwicklung das monomere CS_2 . Bei Gegenwart von elementarem Schwefel lassen sich polymere Reaktionsprodukte der Zusammensetzung $(\text{CS}_{\geq 2,4})_n$ herstellen. Durch Umsetzen von Na_2CS_4 oder BaCSe_3 mit HCl in Äther ist es gelungen, die freien Säuren $\text{SC}(\text{SH})(\text{SSH})$ bzw. $\text{SeC}(\text{SeH})_2$ (Zerfall oberhalb -10°C) zu isolieren. Im Gegensatz zu der Trithiokohlensäure, die in wäßriger Lösung relativ stabil ist, zerfällt die Perthiokohlensäure bereits bei $+4^\circ\text{C}$.

[35] G. Allegra u. G. Perego, Ric. sci., Ser. 2, Parte II 1, 362 (1961).

[36] H. P. Fritz u. C. G. Kreiter, Chem. Ber., im Druck.

mit einer Halbwertszeit von etwa 10 sec. Bei der Reaktion zwischen Na_2CO_3 oder NaHCO_3 und HCl in Äther bei -40°C entsteht ein weißer Festkörper der Zusammensetzung „ H_2CO_3 “.

Verdampfung und Stabilität von Monophosphiden einiger Übergangsmetalle

K. A. Gingerich, University Park, Pa. (USA)

Die Verdampfung von Monophosphiden einiger Übergangsmetalle wurde mit einer Knudsenzelle, die mit einem Massenspektrometer kombiniert war, untersucht. Die Monophosphide des Molybdäns, Wolframs, Niobs, Tantals, Titans, Zirkoniums, Hafniums, Praseodyms und Thoriums verdampfen unter Zersetzung in gasförmigen elementaren Phosphor und eine kondensierte phosphorärmere Phase, während Uranmonophosphid in die gasförmigen Elemente verdampft. Moleküle, die gleichzeitig Phosphor und Metall enthalten, konnten im gesättigten Dampf nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Ionenintensitäten von P_2^+ wurden durch Kalibrierung mit Ag mit den entsprechenden P_2 -Partialdrücken in Beziehung gebracht. Die Temperaturabhängigkeit des P_2 -Partialdruckes wurde für die metallreiche Grenzzusammensetzung der betreffenden Phasen bestimmt. Die daraus abgeleiteten partiellen molaren mittleren Bildungsenthalpien, $\overline{\Delta H_T}$ [P_2], und freien Bildungsenthalpien bei 2000°K , $\overline{\Delta G}_{2000}$ [P_2], sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die entsprechenden $\overline{\Delta G}_{2000}$ -Werte für HfP , $\text{PrP}_{0,9}$ und TaP wurden auf -65 , -55 und -50 [kcal/Mol P_2] geschätzt. Die Stabilitätsverhältnisse der Phosphide wurden an Hand der ermittelten $\overline{\Delta G}$ -Werte diskutiert und mit denen der entsprechenden Nitride verglichen.

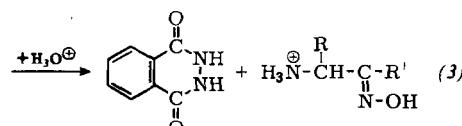
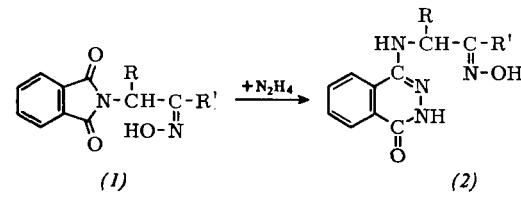
Tabelle 1. Partielle molare Bildungsenthalpien $\overline{\Delta H_T}$ und freie Bildungsenthalpien $\overline{\Delta G}_{2000}$ pro Mol $\text{P}_2(g)$ für die Monophosphide einiger Übergangsmetalle.

Verbindung MP _n	Temperatur [°K] d. P_2 -Partialdruckmessung	$\overline{\Delta H_T}$ [kcal/Mol P_2]	$\overline{\Delta G}_{2000}$ [kcal/Mol P_2]
MoP	1195–1525	–108	–2,2
WP	950–1250	–77	+2,1
NbP _{0,94}	1200–1450	–98	–13,8
TlP _{0,94}	1295–1705	–86	–25,8
ZrP _{0,92}	1770–2120	–114	–51,8
UP	1850–2150	–123	–64,7
ThP _{0,65}	2030–2250	–155	–68,0

Hydrazinolyse von N-Phthalyl- α -aminoketonoximen

H. Gnichtel, Berlin

Zur Darstellung unsubstituierter α -Aminoketonoxime wurde von den N-Phthalyl- α -aminoketonen ausgegangen, um durch den Acylrest die Bildung nur einer Oxim-Konfiguration zu erreichen. Alle aus den Phthalyl-aminoketonen erhaltenen



a: $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; b: $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{p-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$; c: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; d: $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_3$; e: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{CH}_3$; f: $\text{R}, \text{R}' = -(\text{CH}_2)_4-$

Oxime (1) gehören der syn-Reihe an, wie bei den Verbindungen (1a) bis (1c) durch Beckmannsche Umlagerung und bei (1d) bis (1f) durch die Konzentrationsabhängigkeit der Hydroxyl-IR-Banden bei 3300 cm^{-1} festgestellt wurde. Durch Umsetzen von (1) mit Hydrazin bildet sich eine Phthalazin-Zwischenverbindung (2), die isoliert werden konnte. Die äquimolare Menge Salzsäure spaltet diese in Phthalylhydrazid und α -Aminoketonoxim-HCl (3).

Aus den UV- und IR-Spektren sowie der Fähigkeit zur Komplexbildung erkennt man die anti-Konfiguration von (3a) bis (3f). (3a) und (3b) sind nur als Hydrochloride beständig, während bei (3c) bis (3f) die Antiform als freie Base und als Hydrochlorid stabil ist. Als Ursache für den Konfigurationswechsel bei der Hydrazinolyse muß die sterische Hinderung in (2) durch den großen Phthalazin-Rest angesehen werden, der die anfangs syn-ständige Hydroxylgruppe in die anti-Stellung drückt. Bei der Hydrazinolyse von anti-(1a) tritt tatsächlich keine Konfigurationsänderung ein.

Stereoselektivität und Mechanismus der Synthese von Allylalkoholen in der Terpenreihe durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung

G. O. Schenck, K. Gollnick (Vortr.), G. Buchwald, G. Ohloff, G. Schade und S. Schroeter, Mülheim/Ruhr

Die photosensibilisierten O_2 -Übertragungen auf (+)-Limonen (1), (+)-Carvomenthen (2) und (+)- Δ^3 -Caren (3) führen nach Reduktion der dabei entstehenden Hydroperoxydgemische in den ersten beiden Fällen zu je sechs, im letzten Falle zu drei optisch aktiven Allylalkoholen, die getrennt identifiziert und deren Anteile am Gesamtalkoholgehalt gaschromatographisch bestimmt wurden.

