

## Magnetische Messungen an organischen Verbindungen mit der Kernresonanz

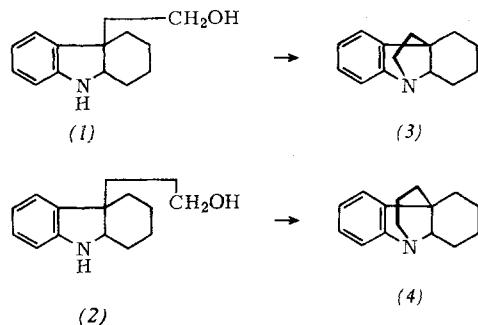
H.-J. Friedrich, Würzburg

[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<sub>4</sub>-Reduktion der entsprechenden Carbazolenin-propsionsäure) 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  $65^\circ$ , 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.

## <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen an Metallorganylen des Siliciums und Vanadiums

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

$C_5H_5-Si(CH_3)_3$  wurde bereits 1959 NMR-spektroskopisch untersucht [33]. Wir korrigierten und deuteten die damalige Signalzuordnung: Während bei  $-40^\circ C$  das Spektrum des  $C_5H_5$ -Restes aus Signalen eines olefinischen  $A_2B_2$ -Systems und eines Methylen-Prottons besteht, fallen ab  $+80^\circ C$  alle Signale zusammen. Es läßt sich ein Austauschprozeß postulieren, dessen Potentialschwelle aus dem Spektrum zu etwa 3 kcal/Mol abgeschätzt werden kann. Eine „wandernde  $\sigma$ -Bindung“, entsprechend einer Valenztautomerie, wird diskutiert. Ein Problem der NMR-Spektroskopie von Metallkomplexen war das Protonen-NMR-Spektrum des  $C_7H_7V(CO)_3$  bei  $30^\circ C$  (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  $\varphi$ :  $M\varphi = M_0 \cos^2\varphi$  ( $M_0$  = Maximalwert der Mesomerieenergie ohne Verdrillung des Systems;  $M\varphi$  = Mesomerieenergie, die das Konjugationssystem bei Verdrillung um den Winkel  $\varphi$  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).

$51V$  und  $1H$  deuten läßt). Bei  $-50^\circ C$  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  $C=C$ -Bindungen und einer lokalisierten positiven Ladung erklärt das Normaltemperatur-Spektrum zwanglos. Ein theoretisches  $A_2B_2C_2D$ -Spektrum läßt sich dem experimentell beobachteten anpassen [36].

## Darstellung eines kristallisierten „Parawolframats A“

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

Frisch angesäuerte Wolframatlösungen ( $7 H^+/6 WO_4^{2-}$ ) enthalten das sechsfach aggregierte „Parawolframat-Ion A“,  $(HW_6O_{21}\cdot aq)^{5-}$ . Es befindet sich im Gleichgewicht mit einem dodekameren Ion, dem „Parawolframat-Ion Z“. Die Parawolframat-Ionen A und Z lassen sich chemisch voneinander unterscheiden.

Die aus der wässrigen Lösung kristallisierenden Salze enthalten ein dodekameres Anion. Aus einer röntgenographischen Untersuchung des Natriumparawolframats von I. Lindqvist geht hervor, daß das Polyanion 5 Mole Konstitutionswasser gebunden enthält und demnach als  $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$  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  $(H_7W_6O_{24})^{5-}$  besitzen.

Durch Hydrolyse des in Äthanol gelösten Wolfram(VI)-säuretetraäthylesters,  $WO(OR)_4$ , 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  $(H_7W_6O_{24})^{5-}$  und  $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$ ; zwischen den möglichen Formulierungen  $(H_3W_6O_{22})^{5-}$  und  $(HW_6O_{21})^{5-}$  kann zur Zeit analytisch noch nicht unterschieden werden.

## Untersuchungen an Chalkogenokohlensäuren

G. Gattow, Göttingen

Trithiokohlensäure  $SC(SH)_2$  kristallisiert unterhalb  $-26,9^\circ C$  monoklin in der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterdimensionen betragen bei  $-100^\circ C$ :  $a = 13,02$ ,  $b = 22,58$ ,  $c = 5,88 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,0^\circ$ ; die röntgenographisch bestimmte Dichte ist  $\rho_x = 1,69 \text{ g/cm}^3$ . Die Kristallstruktur von  $SC(SH)_2$  wurde mit Patterson- und Fourier-Projektionen aufgeklärt und mit Differenz-Synthesen verfeinert; z. Z. beträgt der Zuverlässigkeitssfaktor der Struktur  $R_{hk0} = 0,11$ . Das Gitter wird von isolierten  $SC(SH)_2$ -Molekülen aufgebaut, die über H-Brücken verbunden sind; die interatomaren Abstände liegen in der normalen Größenordnung.

Versuche, polymeres  $(CS_2)_n$  herzustellen, führten zu folgendem Ergebnis: Während bei der Oxydation von  $SC(SH)_2$  mit  $Br_2$  in  $CHCl_3$  röntgenamorphes  $(CS_3)_n$  bis  $(CS_{3,4})_n$  [ $n = 8$  bis 10] entsteht, bildet sich bei der Umsetzung von wässrigen Trithiocarbonat-Lösungen und von  $SC(SH)_2$  in  $CHCl_3$  mit Thionphosgen unter  $HCl$ -Entwicklung das monomere  $CS_2$ . Bei Gegenwart von elementarem Schwefel lassen sich polymere Reaktionsprodukte der Zusammensetzung  $(CS_{2,4})_n$  herstellen. Durch Umsetzen von  $Na_2CS_4$  oder  $BaCSe_3$  mit  $HCl$  in Äther ist es gelungen, die freien Säuren  $SC(SH)(SSH)$  bzw.  $SeC(SeH)_2$  (Zerfall oberhalb  $-10^\circ C$ ) zu isolieren. Im Gegensatz zu der Trithiokohlensäure, die in wässriger Lösung relativ stabil ist, zerfällt die Perthiokohlensäure bereits bei  $+4^\circ C$ .

[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.