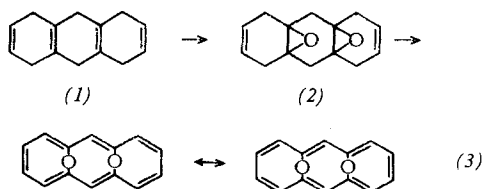


ließ sich das analoge 1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen (3) (wahrscheinlich die syn-Form) überraschend einfach präparieren.



1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (1) [1] liefert bei der Umsetzung mit zwei Moläquivalenten Peressigsäure nahezu quantitativ 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a, 9a; 8a,10a-bisoxidoanthracen (2) [2], das nach dem NMR-Spektrum aus syn- und anti-Isomerem (ca. 60:40) besteht, denn die vier mittleren CH₂-Protonen geben sowohl zu einem AB-System (syn-Form) als auch zu einem Singulett (anti-Form) Anlaß. Wird (2) (syn-anti-Isomerengemisch) in CCl₄ mit zwei Moläquivalenten N-Bromsuccinimid umgesetzt, und das rohe Bromierungsprodukt in Tetrahydrofuran mit Kalium-tert.-butylat versetzt, so entsteht eine chromatographisch an Al₂O₃ mit CCl₄/CH₂Cl₂ (70:30) leicht abtrennbare karminrote Substanz (Blättchen aus Methanol) vom Fp = 230 °C (Ausbeute 5 %). Analyse und massenspektroskopisch ermitteltes Molekulargewicht (M⁺ = 210) führen zur Formel C₁₄H₁₀O₂.

Das NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 1a) [3] beweist das Vorliegen von 1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen (3) (syn- oder anti-Form). Im Spektrum erscheinen ein Singulett bei $\tau = 2,06$ ppm (relative Intensität 2) für die Protonen H-7 und H-14 und ein AA'BB'-System ($\tau_A = 2,25$ und $\tau_B = 2,40$ ppm [4], relative Intensität 8), das den Protonen H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12 zukommt.

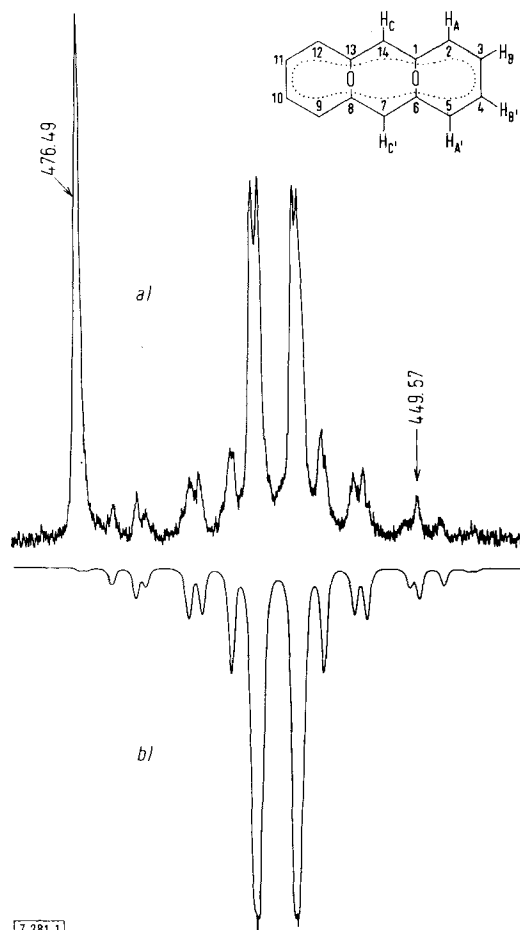


Abb. 1: a) Experimentelles NMR-Spektrum von (3) bei 60 MHz (Konzentration 0,19 mol/l in CDCl₃); Zahlenangaben in Hz bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard. b) Berechnetes AA'BB'-System der Protonen H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12.

Die Tatsache, daß H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12 identische NMR-Parameter besitzen (Beobachtung nur eines AA'BB'-Systems), schließt eine olefinische Struktur mit fixierten Doppelbindungen aus. Eine fluktuierende Struktur ist zwar mit der Symmetrie des Spektrums vereinbar, vermag jedoch nicht die Lage der Protonenresonanzen zu erklären, deren paramagnetische Verschiebung offensichtlich durch einen Ringstrom der π -Elektronen verursacht wird. Wählt man 1,6-Oxido-[10]annulen (4) [5] als Bezugssubstanz, so ergibt eine Abschätzung nach dem Punktdipolmodell von Pople [6] für (3) die chemischen Verschiebungen $\tau_C = 1,92$, $\tau_A = 2,27$ und $\tau_B = 2,65$ ppm, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die für (3) ermittelten Kopplungsparameter sind identisch mit denen von (4) [7]:

$$J_{AB} = 9,0 \text{ Hz}; J_{BB'} = 9,2 \text{ Hz}; J_{AB'} = 0,3 \text{ Hz}; J_{AA'} = 1,1 \text{ Hz}.$$

Die Beobachtung nahezu gleicher Werte für die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AB} und $J_{BB'}$ deutet an, daß die Längen der betreffenden C—C-Bindungen nicht nennenswert alternieren [8].

Auch das UV-Spektrum der Verbindung ist mit Struktur (3) vereinbar: Es zeigt $\lambda_{\text{max}} = 306$ ($\epsilon = 169000$), 345 (14400), 382 (8500) und 555 m μ (775), wobei die Bande bei 555 m μ Feinstruktur besitzt (in Cyclohexan).

Die aus den Spektren hervorgehende aromatische Struktur von (3) spiegelt sich in der bemerkenswerten thermischen Stabilität der Verbindung und ihrer Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff wider. Nach vorläufigen Versuchen scheint (3) überdies elektrophilen Substitutionen zugänglich.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [Z 281]

[1] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, Angew. Chem. 78, 642 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 603 (1966).

[2] Aus (1) und Perbenzoesäure gewonnenes Diepoxid (2) soll nach J. Runge anti-Konfiguration besitzen, J. prakt. Chem. [4] 31, 280 (1966).

[3] Aufgenommen bei 60 und 100 MHz mit einem Varian-A-60-A- bzw. -HA-100-Kernresonanz-Spektrometer und analysiert mit dem Rechenprogramm Laocoon II [S. Castellano u. A. A. Bothner-By, J. chem. Physics 41, 3863 (1964)].

[4] Die Zuordnung der Resonanzen ist allein auf Grund der Analyse nicht möglich und wurde in Analogie zu (4) getroffen [F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, Helv. chim. Acta 48, 1494 (1965)].

[5] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[6] J. A. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956); für die Anwendung auf (4) vgl. [7].

[7] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[8] Die Röntgenstrukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure [M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965)] ergab, daß die früher [7] beobachtete Übereinstimmung der vicinalen Kopplungskonstanten im 1,6-Methano-[10]annulen hauptsächlich auf annähernd gleiche C—C-Bindungslängen zurückgeht.

Über Isopolyanionen des Molybdäns(vi)

Von Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. W. Höltje

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Als Hauptprodukte der durch Protonen ausgelösten Aggregation von MoO₄²⁻-Ionen in wäßriger Lösung ermittelten Glemser et al. [1] und Aveston et al. [2] Mo₇- und Mo₈-Komplexe (bei p = 1,14 bzw. p = 1,50 [3]), während Sasaki und Sillén [4,5] zu einem abweichenden Reaktionsschema mit den Spezies Mo₇O₂₄⁸⁻ (p = 1,14), HMo₇O₂₄⁷⁻ (p = 1,29), H₂Mo₇O₂₄⁶⁻ (p = 1,43), H₃Mo₇O₂₄⁵⁻ (p = 1,57) und einem größeren Komplex bei p = 1,79 gelangten.

Zur Klärung wurde von uns die chemische Relaxation angesäuerter Molybdat-Lösungen (Konz.: 10⁻² M + 0,3 M

NaNO₃) der Ansäuerungsgrade $p = 0,2, 0,6, 1,14, 1,31, 1,50$ und $1,56$ mit der Temperatursprungmethode^[6] untersucht; angekoppelte pH-Indikator-Gleichgewichte von sehr kurzer Einstelldauer (Chlorphenolrot, Methylrot, Bromkresolgrün, Bromchlorphenolblau, Benzylorange) ermöglichen die spektralphotometrische Registrierung. Der Temperatursprung erfolgte von 18 °C auf 25 °C; vor jedem Versuch wurde die Meßzelle thermostatisiert.

Bei $p = 0,2, 0,6, 1,14, 1,31$ und $1,50$ wurden Relaxationseffekte mit nur einer Zeitkonstanten im msec-Bereich beobachtet (z.B. bei $[\text{Mo}]_t = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ für $p = 1,14$: $1/\tau = 1,71 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$; für $p = 1,50$: $1/\tau = 257 \text{ sec}^{-1}$). Dagegen zeigten Lösungen mit $p = 0$ und $p = 1,56$ sowie Indikator-Blindlösungen ohne Molybdat keine Relaxation im Zeitintervall von 0,1 sec bis 50 μsec .

Das Auftreten einer Relaxationszeit bedeutet, daß ein Gleichgewicht zwischen zwei Spezies unterschiedlichen Aggregationsgrades vorliegt. Tritt kein Relaxationssignal auf, so ist entweder ein einheitliches Teilchen vorhanden (Nachweisgrenze ca. 3–5%), oder es handelt sich nur um protolytische Gleichgewichte, die aufgrund ihrer hohen Einstellungsgeschwindigkeit nicht erfaßt werden konnten.

Da bei den gewählten Konzentrationen die Gleichgewichte praktisch ganz auf seiten der Polyanionen liegen, kann das Schema von Sasaki und Sillén, das zwischen $p = 1,14$ und $1,57$ nur Protonierungsstufen vorsieht, nicht richtig sein^[7]. Dagegen besteht Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen^[1]: Bis zur Bildung des Mo₈-Komplexes bei $p = 1,50$ finden Aggregationen statt; darüber hinaus ($p = 1,56$) laufen zunächst nur noch protolytische Reaktionen ab.

Erstmalig gelang es mit Hilfe von Relaxationsmessungen (Indikator: Chlorphenolrot), den schnellen Primärschritt der Isopolymolybdat-Bildung zu verfolgen. Für nicht zu hohe H⁺- und Mo-Konzentrationen waren die beobachteten Extinktionskurven durch eine einzige Zeitkonstante charakterisiert. Bei pH = 5,50 findet man eine Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeiten von der 3. Potenz der Monomolybdat-Konzentrationen (z.B. $[\text{Mo}]_t = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $1/\tau = 12,2 \text{ sec}^{-1}$; $17,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $64,8 \text{ sec}^{-1}$); bei fester Mo-Konzentration ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) ändert sich $1/\tau$ mit der 5. Potenz von $[\text{H}^+]$ (z.B. pH = 5,60, $1/\tau = 12,4 \text{ sec}^{-1}$; pH = 5,36, $1/\tau = 55,6 \text{ sec}^{-1}$). Demnach tritt beim Ansäuern einer MoO₄²⁻-Lösung als erstes Polyanion ein Tetramolybdat^[9] auf, für dessen Bil-

dung 6 H⁺-Ionen verbraucht werden. Di- und Trimolybdate existieren in wäßriger Lösung nicht. Entsprechend lautet die Bruttogleichung $4 \text{ MoO}_4^{2-} + 6 \text{ H}^+ \rightleftharpoons [\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Diese Formel der neuen Isopolymolybdat-Spezies^[10] wird auch der Tatsache gerecht, daß bei den bis jetzt bekannten Hepta- und Oktamolybdaten^[2] MoO₆-Oktaeder als Baueinheiten auftreten. Zudem erscheint bei derartigen so rasch ablaufenden Reaktionen eine Addition plausibler als eine Kondensation^[11].

Eingegangen am 27. Juni 1966 [Z 276]

[1] O. Glemser u. W. Holznagel, Abstracts VIIth Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Stockholm 1962, S. 173; O. Glemser, W. Holznagel u. S. I. Ali, Z. Naturforsch. 20b, 192 (1965).

[2] J. Aveston, E. W. Anacker u. J. S. Johnson, Inorg. Chem. 3, 735 (1964).

[3] Unter dem „Ansäuerungsgrad“ p ist der Quotient der eingesetzten H⁺- und Molybdat-Totalkonzentration, $[\text{H}^+]/[\text{Mo}]_t$, zu verstehen: für höhere MoO₄²⁻-Konzentrationen ($\geq 10^{-2} \text{ M}$), bei denen praktisch quantitativ Polyanionen gebildet werden, fällt p mit dem häufig angegebenen^[4] „Säuregrad“ $Z = [\text{H}^+]_t - [\text{H}^+]/[\text{Mo}]_t$ zusammen.

[4] Y. Sasaki, I. Lindqvist u. L. G. Sillén, J. inorg. nuclear Chem. 9, 93 (1959).

[5] Y. Sasaki u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 18, 1014 (1964).

[6] M. Eigen u. L. de Maeyer in S. L. Friess, E. S. Lewis u. A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Interscience Publishers, New York 1963, Bd. VIII, Teil II, Kap. XVIII. Herrn Prof. Dr. M. Eigen und Herrn Dr. H. Diebler, Göttingen, danken wir für wertvolle Unterstützung.

[7] Nach dem gleichen Verfahren fand Sasaki (Abstracts VIIth Internat. Conf. on Coord. Chem., Stockholm 1962, S. 171) in äquilibrierten Polywolframat-Lösungen mit Säuregraden $Z > 1,4$ Wolframate $\text{H}_n\text{W}_6\text{O}_{21}^{(6-n)-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), obwohl unter diesen Bedingungen eine 12-fache Aggregation vorherrschen muß [1,8].

[8] O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje u. E. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965).

[9] G. Schwarzenbach u. J. Meier, J. inorg. nuclear Chem. 8, 302 (1958); G. Schwarzenbach, G. Geier u. J. Littler, Helv. chim. Acta 45, 2601 (1962), fanden im System $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ eine ähnliche intermediäre W₄-Spezies.

[10] Bei dem in der Literatur beschriebenen Mo₄O₁₃³⁻ kann es sich nur um Oktamolybdat handeln [1].

[11] D. L. Kepert, Progr. inorg. Chem. 4, 199 (1962).

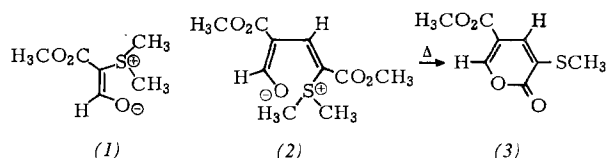
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Heterocyclen aus Acetylderivaten

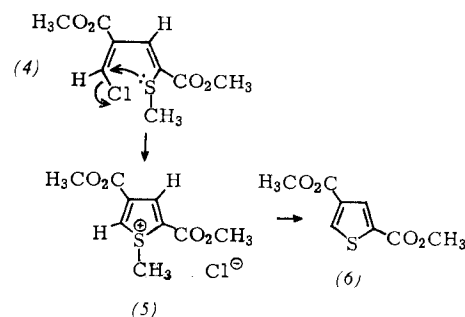
E. Winterfeldt, Berlin

GDCh-Ortsverband Marburg, am 22. April 1966

Die Betaine (1) und (2) lassen sich aus Propiolsäure-methylester und Dimethylsulfoxid gewinnen. Während man bei hoher Esterkonzentration nur (2) isolieren kann, erhält man bei hoher Verdünnung ausschließlich das 1:1-Addukt (1). Reaktionsbedingungen: 8 Std. bei 125 °C.



Beide Substanzen sind kristallin und recht stabil. Beim Erhitzen im Vakuum auf 150 °C entsteht aus (2) als Hauptprodukt das α -Pyron (3), während der Furan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester nur in geringem Maße gebildet wird. Mit Thionylchlorid wird (2) über (4) und (5) bei Raumtemperatur quantitativ in den Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (6) übergeführt.



Die Reaktion von Acetylcendicarbonsäure-dimethylester mit Isonitrilen führt normalerweise zu einer großen Zahl von Produkten. Wenn man bei -10 °C mit großem Isonitril-Überschuß arbeitet, erhält man als Hauptprodukte – wohl aus dem Primärprodukt (7) – die beiden 1:2-Addukte (8)

