

rigem FeCl_3 unter zweifachem Ringschluß in 46 % Ausbeute das kristallisierte Kondensationsprodukt (5) ($\text{Fp} = 239^\circ\text{C}$) mit dem vollständigen Ringgerüst des Galanthamins.

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. J. Lubs und Dipl.-Chem. G. Dunkelmann
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60, Haus 27

Über neue Peroxowolframate

Von J. Fuchs (Vortr.) und J. Kurzidim [*]

Bekannt sind die aus wäßriger Lösung erhältlichen Peroxowolframate $\text{b}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3\cdot 4\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (1) (b = einwertiges Kation, aq = Wasser) und $\text{b}_2\text{O}\cdot 2\text{WO}_3\cdot 4\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (2). Die Frage, ob ferner Salze peroxidierter Polywolframsäuren darstellbar sind, war bisher stark umstritten.

Durch Verseifung von in Äthanol gelöstem Wolfram(vi)-säure-tetramethylester mit 85-proz. Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Basen wurden jetzt weitere Peroxowolframate dargestellt. Sie haben die analytische Zusammensetzung $\text{b}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3\cdot 2\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (3), $3\text{b}_2\text{O}\cdot 6\text{WO}_3\cdot 10\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (4), $5\text{b}_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 20\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (5) und $\text{b}_2\text{O}\cdot 4\text{WO}_3\cdot 4\text{O}_{\text{akt}}\cdot\text{aq}$ (6).

Als Basen wurden Kaliumhydroxid, Ammoniak, Piperidin, Pyridin, Chinolin, Di- und Triäthylamin u.a. eingesetzt. Welcher Verbindungstyp jeweils gebildet wird, hängt von den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Temperatur, dem pK -Wert der Base und möglicherweise vom sterischen Bau der Base ab.

Die IR-Spektren der Verbindungstypen (4)–(6) sind im Wellenzahlbereich der W–O-Schwingungen sehr ähnlich, was auf eine weitgehend gleichartige Struktur ihrer Polyanionen schließen läßt. Die wäßrigen Lösungen der Kaliumsalze vom Typ (4) und (5) enthalten nach Ultrazentrifugenbestimmungen hexamere Anionen. Aus Messungen der kernmagnetischen Protonenresonanz geht hervor, daß die Salze dieser Typen sowohl Kristallwasser als auch OH^- (evtl. $\text{O}-\text{OH}^-$) Gruppen enthalten.

Nach diesen Befunden sind für (4)–(6) wahrscheinlich folgende Formulierungen richtig: $\text{b}_6[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot \text{n H}_2\text{O}$ (4), $\text{b}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot \text{n H}_2\text{O}$ (5) und $\text{b}_3[\text{H}_5\text{W}_6\text{O}_{28}] \cdot \text{n H}_2\text{O}$ (6).

Beim Tempern bis 200°C bildet sich aus $\text{K}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ das peroxidfreie Kaliumparawolframat B (Zwischenstufe der Kaliumparawolframate A und Z), das kürzlich erstmalig von K. F. Jahr, J. Fuchs und E. P. Flindt durch Hydrolyse von Wolframsäureester in Gegenwart von Kaliumacetat erhalten wurde.

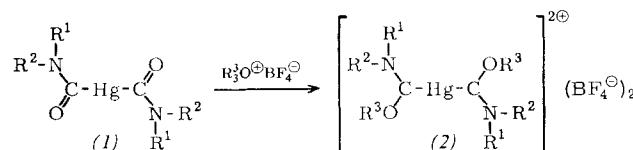
[*] Dr. J. Fuchs und J. Kurzidim
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
1 Berlin 33, Faberstraße 34/36

Synthese und Reaktionen stabiler Quecksilber-Carben-Komplexe

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart (Vortr.) [*]

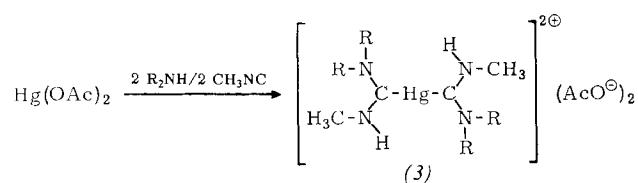
Stabile Carben-Metall-Komplexe^[1] wurden bisher stets aus Metall- π -carbonylen dargestellt. Wir untersuchten nun, inwieweit sich auch σ -Carbonyl-Metallverbindungen in Carben-Komplexe überführen lassen.

Bis(dialkylcarbamoyl)quecksilberverbindungen (1)^[2], darstellbar aus Quecksilberacetat, sek. Aminen und CO , ergeben mit starken Protonensäuren (100-proz. H_2SO_4 , 100-proz.

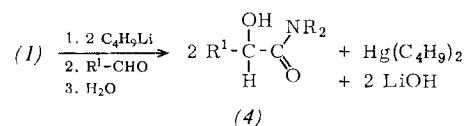


HClO_4) oder mit Trialkyloxoniumfluoroboraten stabile Addukte (2)^[3]. Im Falle $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ (R = Alkyl) erhält man 3 stabile isolierbare Isomere.

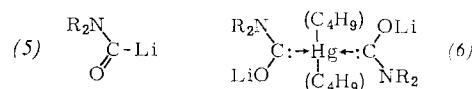
Addukte (3) von Diaminocarbenen erhält man unmittelbar aus Quecksilberacetat, sek. Aminen und Methylisonitril.



Anionische Carben-Addukte versuchten wir aus (1) und 2 mol n-Butyllithium darzustellen. Bei -78°C erhält man in Tetrahydrofuran intensiv gelbe Lösungen, die mit Säurechloriden, Aldehyden und Ketonen glatt Carbamoyl-Addukte wie (4) ergeben^[4].



Bislang kann noch nicht entschieden werden, ob freies Carbamyllithium (5) oder ein Dialkylamino-lithiumoxycarbonyl-Komplex (6) als reaktive Spezies fungiert.



(5) oder (6) eignet sich bisher als einziges Reagens zur direkten nucleophilen Einführung einer Carbonylgruppe in polare Substrate^[5].

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); P. W. Jolly u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

[3] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem., im Druck.

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem., im Druck.

[5] Ähnliches gelang bisher nur auf Umwegen, vgl. E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075 (1965); E. J. Corey, D. Seebach u. R. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 89, 434 (1967); D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442 (1967).

Verhalten von Lactonen unter Drücken von 20–24 kb, eine Modellreaktion zur Entstehung des Erdöls

Von W. Glet (Vortr.) und F. Korte [*]

γ -Butyrolacton kann bei 20–24 kb^[1] zu einem Polyester homopolymerisiert werden^[2]. Die stabileren^[3] alkylsubstituierten γ - und δ -Lactone polymerisieren bei 20–24 kb und 150–200 °C jedoch meistens unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid zu stark verzweigten Kohlenwasserstoffen. Die Reaktion tritt umso leichter ein, je näher sich der Alkylrest am Ringsauerstoffatom befindet. So zeigt δ -Caprolacton nur Decarboxylierung, β -Methyl- δ -valerolacton dagegen neben sehr geringer Decarboxylierung hauptsächlich Polyesterbildung. Vermutlich handelt es sich beide Male um Konkurrenzreaktionen. Die Decarboxylierung könnte begünstigt sein, weil sie irreversibel ist. Ausschlaggebend dürfte aber die Art der Ringöffnung des Lactons sein. Alkylöffnung führt zur Decarboxylierung, Acylöffnung zur Polyesterbildung. Die