

breite Absorptionsspektrum der solvatisierten Elektronen^[5], dessen Intensität mit steigendem Druck ab- und mit steigender Temperatur zunimmt, wie in Abbildung 1 an einigen Beispielen gezeigt. Die Höhe des ESR-Signals der mit Wasserstoff gesättigten Lösung zeigt die gleiche Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die wasserstoff-freie Lösung hat kein ESR-Signal.

Die aus der Höhe des Absorptionsmaximums (molarer Extinktionskoeffizient $4,8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[6]) berechnete Gleichgewichtskonzentration der solvatisierten Elektronen in der mit Wasserstoff gesättigten Lösung liegt je nach den Versuchsbedingungen (200–1100 atm, 23–146 °C) zwischen 5×10^{-7} und $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ^[7] und ist damit so klein, daß mit der Bildung spinkompensierter Elektronenpaare nicht gerechnet zu werden braucht.

Aus der Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Temperatur zwischen 23 und 63 °C bei 200 atm ergibt sich die Reaktionsenthalpie ΔH der Reaktion (1) zu $12 \pm 1 \text{ kcal/mol}$; dieser Wert ist etwas kleiner als der für 100 atm ohne Fehlerbreite angegebene Wert^[11]. Aus der Druckabhängigkeit bei 23 °C folgt in Verbindung mit Gleichung (2) für die mit der Reaktion verbundene Volumenänderung ΔV ein Wert von $64 \pm 3 \text{ ml/mol}$. Mit steigender Temperatur nehmen ΔH und ΔV ab.

Dichtemessungen bei 23 °C und 100 atm ergaben für das scheinbare Molvolumen von KNH_2 und H_2 in Ammoniak die Werte 10 ± 2 bzw. $110 \pm 20 \text{ ml/mol}$. Das Molvolumen des Ammoniaks ist unter gleichen Bedingungen $27,8 \text{ ml/mol}$. Das scheinbare Molvolumen der K^+ -Ionen in Ammoniak wird mit 3 ml/mol ^[3b] angegeben. Mit diesen Werten ergibt sich der Raumbedarf der solvatisierten Elektronen bei 23 °C und 100 atm nach der Gleichung

$$V_{\text{e}^-} = \Delta V - V_{\text{NH}_3} - V_{\text{K}^+} + V_{\text{KNH}_2} + \frac{1}{2} V_{\text{H}_2} \quad (3)$$

zu $98 \pm 15 \text{ ml/mol}$. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Raumbedarfs der Elektronen, abgeschätzt aus der Temperaturabhängigkeit der Lage ihres Absorptionsmaximums^[8], folgt für –33 °C ein Wert von 84 ml/mol , der innerhalb der Fehlergrenze gleich groß ist wie der für die spin-kompensierte Elektronenpaare.

Eingegangen am 12. September 1967 [Z 623]

[*] Doz. Dr. U. Schindewolf, Dipl.-Phys. R. Vogelgesang und Dr. K. W. Böddeker
Institut für Kernverfahrenstechnik
der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Postfach 947.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Beschaffung des Spektralphotometers M 4 Q III von Zeiss.

[1] E. J. Kirschke u. W. L. Jolly, Science (Washington) 147, 45 (1965); Inorg. Chem. 6, 855 (1967).

[2] J. Jortner, J. chem. Physics 30, 839 (1959); Radiat. Res. Suppl. 4, 24 (1964).

[3] [a] W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 21, 52 (1953); [b] W. L. Jolly, Progr. inorg. Chem. 1, 235 (1959).

[4] A. Eucken u. R. Suhrmann: Physikalisch-chemische Praktikaufgaben. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960, S. 103.

[5] Das Absorptionsmaximum liegt unter den Versuchsbedingungen zwischen 1,6 und 1,9 μ . Die Spektren der Abbildung 1 sind um 2,0 μ und 2,3 μ gestrichelt gezeichnet, da hier die starken Absorptionsbanden des Ammoniaks stören. – Das Spektrum der Elektronen in überkritischem Ammoniak ($T_k = 133 \text{ }^\circ\text{C}$) zeigt keinen Unterschied zu dem der Elektronen in flüssigem Ammoniak.

[6] R. C. Douthit u. J. L. Dye, J. Amer. chem. Soc. 82, 4472 (1960); D. F. Burow u. J. J. Lagowski in: Solvated Electron, Advances Chem. Ser. 50, 125 (1965).

[7] Das Gleichgewicht stellte sich bei Änderung der Versuchsbedingungen momentan ein. – Unter vergleichbaren Bedingungen fanden wir etwas niedrigere Elektronenkonzentrationen als Kirschke und Jolly [1].

[8] U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967).

Darstellung und Eigenschaften des Diammonium-dioxodiselenomolybdate(vi)

Von A. Müller, B. Krebs und E. Diemann [*]

Leitet man in eine gesättigte Lösung von Molybdäntrioxid in 25-proz. wäßrigem Ammoniak bis zum Auftreten einer tiefroten Färbung Selenwasserstoff ein und sättigt die Lösung anschließend unter starker Kühlung (Eis-Kochsalz-Mischung) mit sauerstoff-freiem Kohlendioxid, so fallen nach kurzer Zeit olivgrüne Kristalle der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{Se}_2$ (1) aus. Das $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ -Ion war bisher weder in Lösung noch im Kristallverband bekannt. Die Substanz (1) konnte durch Elementaranalyse, IR- und UV-Spektrum identifiziert werden. (1) löst sich in Wasser mit intensiv orangeroter Farbe und ist in Äther und Alkohol praktisch unlöslich. Die Substanz ist wie das entsprechende Tetraselenosalz außerordentlich sauerstoffempfindlich. Alle Operationen mit (1) müssen daher im geschlossenen System in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Das IR-Festkörperspektrum zwischen 4000 und 250 cm^{-1} zeigt die inneren Schwingungen des NH_4^+ -Ions bei ca. 3200 cm^{-1} [$\nu_3(\text{F}_2)$] und 1395 cm^{-1} [$\nu_4(\text{F}_2)$]. Die Absorptionsfrequenzen des Dioxodiselenomolybdate(vi)-Ions lassen sich annähernd auf der Basis der Punktgruppe C_{2v} zuordnen: 830 cm^{-1} : $\nu_s(\text{MoO}) \triangleq \nu_1(\text{A}_1)$; 790 cm^{-1} : $\nu_{as}(\text{MoO}) \triangleq \nu_6(\text{B}_1)$, sowie 362 , 344 und 285 cm^{-1} : $\nu_s(\text{MoSe}) \triangleq \nu_2(\text{A}_1)$, $\nu_{as}(\text{MoSe}) \triangleq \nu_8(\text{B}_2)$ und $\delta(\text{MoO}_2) \triangleq \nu_3(\text{A}_1)$. Die Zuordnung $\nu_s(\text{MoO}) > \nu_{as}(\text{MoO})$ kann als sicher gelten, da die Bande der höheren Schwingung im IR-Spektrum mit geringerer Intensität auftritt und da nur bei dieser Zuordnung ein vernünftiger Wert für die Länge-Länge-Wechselwirkungskraftkonstante erhalten wird. Über die Reihenfolge von $\nu_2(\text{A}_1)$, $\nu_3(\text{A}_1)$ und $\nu_8(\text{B}_2)$ kann noch nichts ausgesagt werden. Eine exakte Zuordnung ist ohne Kenntnis des Raman-Spektrums nicht möglich.

Banden bei ca. 300 cm^{-1} sind auf Grund unserer Untersuchungen charakteristisch für Übergangsmetall-Selen-Bindungen mit π -Bindungsanteilen^[11].

In der Tabelle sind die Absorptionsmaxima im UV-Spektrum des $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ -Ions in wäßriger Lösung angegeben. Sie sind gegenüber denen des $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ sowie des $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ wie erwartet nach größeren Wellenlängen verschoben. Bemerkenswert erscheint, daß das $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ in Lösung annähernd die gleiche Farbe hat wie das MoS_4^{2-} und entsprechend das $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ wie das WS_4^{2-} (vgl. hierzu die längstwelligen Banden). Die Zuordnung aller ermittelten Banden des $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ ist schwierig. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß die Bande bei 455 nm einem Übergang $3b_2 \rightarrow 5a_1$ entspricht, d.h. einem Elektronenübergang, der im wesentlichen einen Ladungsübergang $\text{Se} \rightarrow \text{Mo}$ darstellt (vgl. [2]).

	1. Bande	2. Bande	3. Bande	4. Bande	Lit.
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$	455 nm	352 nm	313 nm	245 nm	
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	394 nm	319 nm	288 nm	219 nm	[2]
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	370 nm	293 nm	264 nm		[3]
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	327 nm	273 nm	244 nm		[2]
MoS_4^{2-}	463 nm	316 nm	241 nm		[4]
WS_4^{2-}	391 nm	276 nm	222 nm		[4]

Die MoO-Valenzkraftkonstante läßt sich mit den von uns angegebenen Gleichungen^[5] abschätzen:

$$f_{\text{MoO}} = 5,3 \text{ mdyn/}\text{\AA} \quad (f_{\text{MoO/MoO}} = 0,5).$$

Sie ist, wie zu erwarten, gegenüber den Werten im MoO_4^{2-} ^[5] und $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ^[5] etwas kleiner.

Eingegangen am 4. Oktober 1967 [Z 631]

[*] Dr. A. Müller, Dr. B. Krebs und E. Diemann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

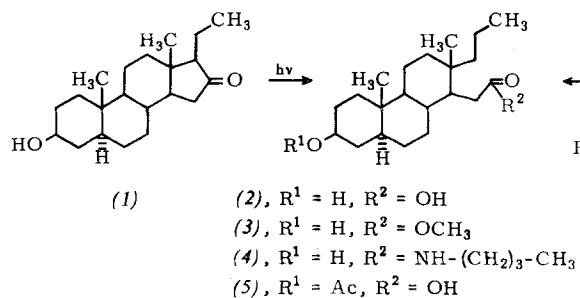
[1] A. Müller, B. Krebs u. M. Stockburger, 9. European Congress on Molecular Spectroscopy, Madrid 1967, Abstracts of Papers, S. 87.

- [2] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 182 (1967).
[3] A. Müller et al., unveröffentlicht.
[4] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F. 54, 229 (1967).
[5] A. Müller u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 348, 71 (1966).

Photolyse von 3β -Hydroxy- 5α -pregnan-16-on^[1]

Von G. Adam^[*]

Zur Klärung des photochemischen Verhaltens von 16-Oxo-Steroiden wurde eine 0,025 M Lösung von 3β -Hydroxy- 5α -pregnan-16-on (1)^[2] in wäßrigem Dioxan mit einem 500-W-Quecksilberhochdruckbrenner unter Argon extern bestrahlt (3 Std., 25 °C, Quarzapparatur, Kolbenabstand 6 cm). Abtrennung und Reinigung über das gut kristallisierende Piperidinium-Salz ($F_p = 118$ °C) lieferte in 61 % Ausbeute eine Steroidcarbonsäure $C_{21}H_{36}O_3$ [$F_p = 178$ –180 °C, $[\alpha]_D^{20} = -15,7$ ° (CHCl₃)] mit IR-Banden (Nujol) bei 1683, 1718, 1743 (Säurecarbonyl) und 3460 cm⁻¹ (Hydroxyl),

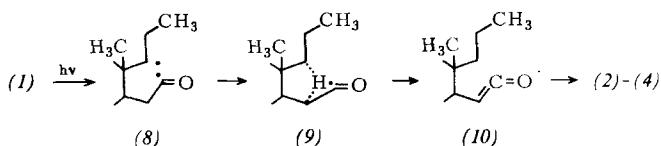


die im Elektronenanalysen-Massenspektrum^[3] Hauptfragmente bei $m/e = 335$ ($M-1$) und 317 ($M-1-18$), Wasserabspaltung) zeigt.

Die dem Photoprodukt zukommende Struktur der 3β -Hydroxy-16,17-seco- 5α -pregnan-16-säure (2) wurde durch Synthese aus 3β -Hydroxy-16,17-seco- 5α -pregnan-16-aldehyd (6)^[2] bewiesen: Acetylierung von (6) mit Acetanhydrid/Pyridin (16 Std., 20 °C) ergibt nahezu quantitativ die amorphe O -Acetyl-Verbindung (7), $[\alpha]_D^{20} = -14,9$ °, IR-Banden bei 1245 und 1748 (O -Acetyl) sowie 1732 und 2720 cm⁻¹ (Aldehyd), welche durch Chromsäure-Oxidation in Aceton/verd. Schwefelsäure in die Secosäure (5), $F_p = 148$ –150 °C, $[\alpha]_D^{20} = -23,0$ °, IR-Banden: 1245 (O -Acetyl), 1697, 1718, 1745 (Säure- und Estercarbonyl) und 3475 cm⁻¹ (Säure-OH), übergeht (Ausbeute 60 %). Verseifung mit 2,5-proz. methanolischer Kalilauge (1 Std., 80 °C) liefert mit 81 % Ausbeute (2)^[4].

Bei UV-Bestrahlung des 16-Ketons (1) in anderen protonischen Lösungsmitteln entstehen entsprechende Carbonsäure-Derivate. So liefert die Photolyse in wasserfreiem Methanol nach Chromatographie an Al₂O₃ mit 52 % Ausbeute den amorphen 3β -Hydroxy-16,17-seco- 5α -pregnan-16-säure-methylester (3), $[\alpha]_D^{18} = -28,3$ °, IR-Banden (CCl₄): 1155, 1748 (Methylester) und 3629 cm⁻¹ (Hydroxyl), Elektronenanalysen-Massenspektrum: $m/e = 349$ ($M-1$) und 331 ($M-1-18$). Analog erhält man bei UV-Bestrahlung von (1) in n-Butylamin (6 Std., 25 °C) mit 49 % Ausbeute das Amid (4), $F_p = 218$ –220 °C, $[\alpha]_D^{20} = -5,0$ °, IR-Banden (Nujol): 1555, 1660 (sek. Amid) und 3315 cm⁻¹ (Hydroxyl), Elektronenanalysen-Massenspektrum: $m/e = 390$ ($M-1$).

Wie für andere cyclische Ketone nachgewiesen^[5], ist für die UV-induzierte Bildung der 16,17-seco-Verbindungen (2) bis



(4) eine homolytische α -Spaltung des $n \rightarrow \pi^*$ -angeregten 16-Ketons (1) zum Alkyl-Acyl-Diradikal (8) anzunehmen, das durch intramolekulare Wasserstoffwanderung gemäß (9) zum Keten (10) disproportioniert. Addition von nucleophilen Lösungsmittelmolekülen ergibt (2)–(4). Bei UV-Bestrahlung von (1) in Benzol konnte das intermediäre Auftreten des Ketens (10) durch eine charakteristische IR-Bande bei 2108 cm⁻¹ bestätigt werden.

Eingegangen am 14. September 1967 [Z 622]

[*] Dr. G. Adam

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR 4325 Gatersleben, Kreis Aschersleben

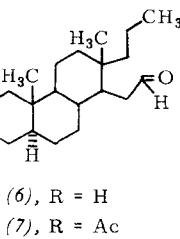
[1] Photochemische Reaktionen, XI. Mitteilung. – X. Mitteilung: G. Adam, Chem. Ber., im Druck.

[2] G. Adam u. K. Schreiber, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] Für die Aufnahme der Elektronenanalysen-Massenspektren danke ich Herrn Dr. R. Tümmler, Dresden.

[4] RF=0,44 an Kieselgel G (Merck), Laufmittel CHCl₃/CH₃OH 9:1. Nachweis mit Jod.

[5] Vgl. G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965).



Synthese eines Morphinan-Derivates durch oxidativen Ringschluß^[1]

Von B. Franck, G. Dunkelmann und H. J. Lubs^[*]

Frühere Versuche, Laudanosolin (1) durch biogenetähnliche Oxidation zu Aporphin- (5) und Morphinan-Alkaloiden (8) zu kondensieren, hatten das Pyrrocolin (4) ergeben^[2]. Später konnten wir zeigen, daß aus Laudanosolin mit guter Ausbeute auch Aporphine gebildet werden, wenn man bei der Oxidation den Stickstoff quaterniert^[3] oder die Brenzcatechingruppen komplexiert^[4]. Barton et al.^[5] gelang mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse der Nachweis, daß bei der MnO₂-Oxidation des Dimethylaudanosolins Reticulin (3) mit 0,024 % Ausbeute ein Morphinan-Derivat, das Salutaridin (11), entsteht. Wir berichten nun über die präparative Synthese eines Morphinan-Derivates (9) durch oxidative Kondensation von Reticulin (3).

Nach Erfahrungen bei oxidativen Kondensationen anderer Alkaloidvorstufen^[3] kommt es zur Erzielung höherer Ausbeuten darauf an, oxidative Nebenreaktionen am Stickstoff sowie intermolekulare Kondensation und Polymerisation zu verhindern. Da sich Oxidationen am Stickstoff durch Acylierung zurückdrängen lassen, wurde zunächst *N*-Mesyl-norreticulin (2) ($F_p = 205$ °C) dargestellt und mit MnO₂ in CHCl₃ oxidiert. Mit 40 % Ausbeute entstand kristallines *N*-Mesyl-norisoboldin (6)^[6], $F_p = 238$ °C, Massenspektrum bei 70 eV: $m/e = 391$ (M), 311 ($M-CH_3SO_2H$), 283 (Basis spitze, $M-CH_2=\overset{\oplus}{NH}-SO_2CH_3$).

UV-Spektrum in CH₃OH: λ_{max} (log ϵ) = 220 (4,57), 282 (4,06), 305 m μ (4,16). Somit kondensiert das *N*-Mesylnorreticulin (2) bevorzugt zum Aporphin. Morphinan-Derivate ließen sich bei chromatographischer Untersuchung des Oxidationsgemisches nicht nachweisen.

Danach wurde tertiariges Reticulin (3) unter Anwendung einer heterogenen Variante des Zieglerschen Verdünnungsprinzips mit MnO₂ in CHCl₃ oxidiert. Um die Konzentration der Reticulinmoleküle auf der Oberfläche des Oxidationsmittels mög-