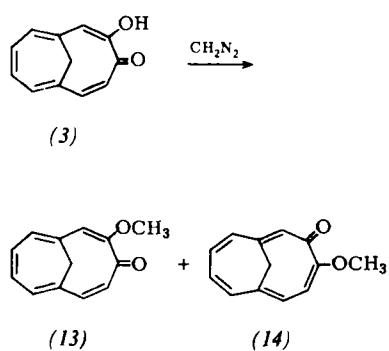


NMR-Spektrum (in CF_3COOH) offenbart sich der Übergang von (3) in (11) dadurch, daß sich die Resonanzen der olefinischen Protonen erheblich nach tieferem Feld (Multiplett bei $\tau = 1.2\text{--}2.0$) verschieben, während das AB-System der Brücken-Protonen entsprechend nach höherem Feld ($\tau = 9.87$ und 11.05 mit $J = -10.7 \text{ Hz}$) wandert. Das in äthanolischer Perchlorsäure aufgenommene UV-Spektrum von (3) weist wie das von protoniertem (2) vorzügliche Übereinstimmung mit dem des Ions (1)^[8] auf. Als Säure liefert (3) mit Alkalimetallhydroxiden Salze (12), die sich in Wasser mit dunkelroter Farbe lösen. Der für (3) durch potentiometrische Titration in Wasser gemessene pK_a -Wert beträgt 8.25. (3) erreicht somit zwar nicht die Säurestärke des α -Tropolons (7.00)^[9], ist jedoch acider als Benzo[*d*]tropolon (10.2)^[10].



Die Acidität von (3) gestattet es, die Verbindung ohne Katalysator mit Diazomethan zu methylieren, wobei die Äther (13) ($\text{Fp} = 122^\circ\text{C}$) und (14) ($\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$) im Verhältnis von 6:1 (Gesamtausbeute 64%) anfallen. Da (14) unabhängig hiervon durch Umsetzung von (9) mit Natriummethanolat synthetisiert werden konnte, ist die Strukturzuordnung für die beiden Äther einwandfrei gesichert. Die Diazomethan-Methylierung von (3) verläuft sehr wahrscheinlich über ein Kontaktionenpaar^[11] aus dem Methyldiazonium-Ion und (12), so daß es nicht zulässig ist, aus dem Mengenverhältnis von (13) und (14) auf die Lage des Gleichgewichts zwischen (3) und (10) zu schließen.

Eingegangen am 29. November 1971 [Z 552b]

[1] Auszugsweise vorgetragen von E. Vogel auf dem XXIII. IUPAC-Kongreß in Boston, Juli 1971.

[2] W. Grimmel, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965); E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.

[3] W. Grimmel, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970).

[4] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

[5] Die Bezeichnungen *syn* und *anti* beziehen sich auf die Stellung der Brücken-Protonen zum Cycloheptatrien-Strukturelement.

[6] J. Reisdorff, Dissertation, Universität Köln 1970.

[7] Die pK_a -Werte wurden spektrophotometrisch in wäßriger Schwebelsäure unter Verwendung der Hammettschen H_0 -Werte bestimmt; vgl. H. Hoffmann, Dissertation, Universität Köln 1967.

[8] W. Grimmel, E. Heilbronner, G. Hohneicher, E. Vogel u. J.-P. Weber, Helv. Chim. Acta 51, 225 (1968).

[9] J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael u. A. R. Somerville, J. Chem. Soc. 1951, 503.

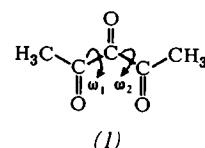
[10] B. E. Bryant u. W. C. Fernelius, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3783 (1954).

[11] J. S. Pyrek u. O. Achmatowicz jr., Tetrahedron Lett. 1970, 2651.

Geometrie und n-Ionisierungsenergien alkylsubstituierter Triketone^[**]

Von Jürgen Kröner und Walter Strack^[†]

Als Modell zum Studium der bisher unbekannten Molekülgeometrie sowie der Photoelektronenspektren offenkettiger Triketone wurde das Dimethyl-Derivat (Pentantrion) (1) gewählt.



Eine MINDO/2-Minimierung^[1] in Funktion der Verdrillungswinkel ω_1 und ω_2 um die CC-Achsen ergibt als stabilste Form eine nichtplanare Konformation (2) (vgl. Abb. 1) mit betragsmäßig gleicher, jedoch entgegengerichteter Auslenkung der beiden Acetylgruppen aus der C—CO—C-Ebene ($\omega_1, \omega_2 \approx \pm 90^\circ$); der Energieunterschied der Konformationen (1) und (2) errechnet sich zu 21.8 kcal/mol, wobei die gestaffelte Einstellung der Methylgruppen gegenüber der ekliptischen nur wenig ($\approx 0.4 \text{ kcal/mol}$) bevorzugt erscheint. Abweichungen von der Planarität wurden für Biacetyl nach Kerr-Effekt-Messungen^[2] und für Triketone aufgrund elektronenspektroskopischer Argumente^[3] gefordert; demnach sollte jedoch Dimethyltriketon Verdrillungswinkel ω_1, ω_2 von $\approx 0^\circ, 90^\circ$ aufweisen. Zusätzliche Hinweise auf eine mögliche nichtplanare Anordnung der drei Carbonylgruppen in (1) liefern CNDO-CI-Berechnungen der Anregungsenergien sowie MINDO/2- (1.95 D) und CNDO/2-Dipolmomente

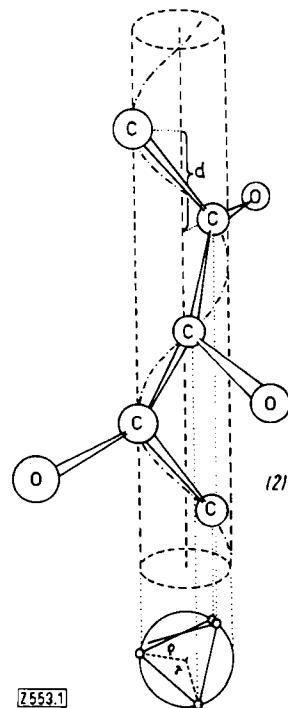


Abb. 1. Helixmodell dialkylsubstituierter Triketone [6].

[†] Dr. J. Kröner und Dipl.-Chem. W. Strack
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

(1.67 D)^[14], die gut mit dem experimentellen Wert 1.93 D übereinstimmen.

Unter der Voraussetzung der vom MINDO/2-Modell geforderten gegenläufigen Auslenkung der Acetylgruppen aus der C—CO—C-Ebene fanden wir für Tri- und Tetra-ketone^[5] die Bevorzugung einer Helix-Konformation (Abb. 1).

Die räumliche Anordnung der Kohlenstoffzentren lässt sich nach *Shimanouchi* und *Mizushima*^[7] durch den Rotationswinkel (τ) um die Helixachse, den Abstand (ρ) von der Achse und durch die pro CC-Segment erreichte Kettenverlängerung (d) beschreiben (Abb. 1). Entsprechende Werte für Dimethyltriketon errechnen sich für ω_1 , $\omega_2 = \pm 90^\circ$ zu $\tau = 107^\circ$, $\rho = 0.62 \text{ \AA}$ und $d = 1.08 \text{ \AA}$. Dimethyltriketon weist somit einen deutlich größeren Helixradius als vergleichsweise Polyäthylen ($\omega = 0^\circ$, $\rho = 0.45 \text{ \AA}$) und Polytetrafluoräthylen ($\omega = 18^\circ$, $\rho = 0.45 \text{ \AA}$) auf. Eine Zunahme des Verdrillungswinkels in der Reihe Dimethyl-, Diisopropyl-, Di-tert.-butyltriketon, als Folge einer Konkurrenz sterischer Wechselwirkungen der Alkylgruppen untereinander und mit dem zentralen Carbonylsauerstoff, sollte zu einer Aufweitung des Helixradius (ρ) bei gleichzeitiger Kompression des Helixzylinders (d) führen.

Anhand der rechnerisch ermittelten Geometrie des Dimethyltriketons lassen sich weiterhin die PE-spektroskopisch bestimmten n-Ionisierungsenergien^[9] alkylsubstituierter Triketone diskutieren.

Ursache der beträchtlichen Energiedifferenz zwischen Orbitalen „nichtbindender“ (n)-Elektronenpaare in α -Diketonen^[10–12] und α,β -Triketonen^[12] ist ihre „through bond“-Wechselwirkung^[13] über das σ -Gerüst. Im PE-Spektrum des einfachsten offenkettigen Triketons (1) finden sich die ersten Banden bei 9.52, 10.97 und 12.30 eV; sie können Ionisierungen aus „nichtbindenden“ Orbitalen (n_1 , n_2 , n_3) zugeschrieben werden.

Durch symmetriegerechte Kombination der bei geringer „through space“-Wechselwirkung^[10] dreifach entarteten $n_1(-)$, $n_2(+)$ - und $n_3(-)$ -Orbitale^[14] mit tieferliegenden asymmetrischen und symmetrischen CCC- σ -Orbitalen resultieren die obersten besetzten Energieniveaus, die bei C_{2v} -Symmetrie den irreduziblen Darstellungen b_1 , a_1 und b_1 entsprechen (Abb. 2). Diese n-Aufspaltungen seien am übersichtlicheren planaren Modell diskutiert.

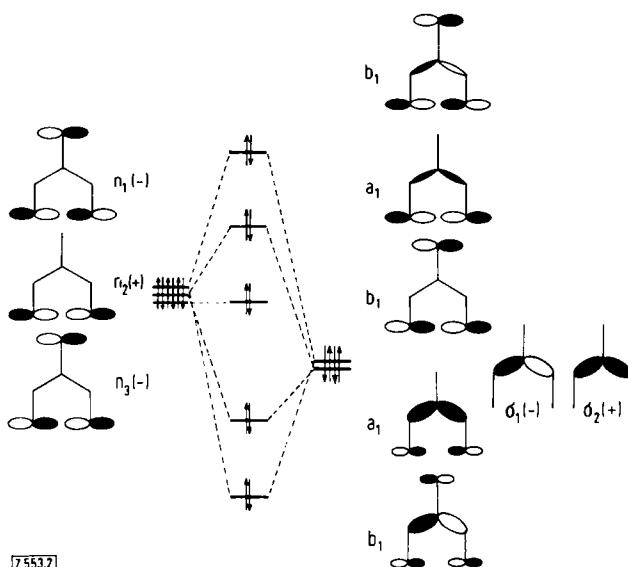


Abb. 2. Qualitative Darstellung der n-Orbital-Wechselwirkungen in planären Triketonen.

Die Orbitalsequenz ergibt sich durch die unterschiedliche Zahl antibindender und bindender n- σ -Wechselwirkungen. Nennenswerte Beimischungen antibindender CCC- σ^* -Beiträge sind nach Modellrechnungen im Bereich der hier betrachteten höchsten besetzten Energieniveaus nicht zu erwarten. Die den drei ersten Ionisierungen entsprechenden MOs weisen zwar bevorzugt n-Anteile, zusätzlich jedoch eine starke Delokalisierung über das σ -Gerüst auf.

Unter der Annahme der Gültigkeit des Koopmans-Theorems^[15] werden die PE-spektroskopisch gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien des Dimethyltriketons mit nach dem MINDO/2- und modifizierten CNDO/2-Verfahren für $\omega_{1,2} = 0^\circ$ und $\pm 90^\circ$ berechneten Orbitalenergien verglichen (Tabelle).

Tabelle. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v (eV) und berechnete n-Orbitalenergien (eV) sowie n-Aufspaltungen von Dimethyltriketon.

Orbitaltyp Symmetrie [a]	n_1 b_1	n_2 a_1	n_3 b_1	$ \Delta(n_1 - n_3) $
IE _v	9.52	10.97	12.30	2.78
MINDO/2 [b]	-9.25	-11.27	-12.14	2.89
CNDO/2 [b, c]	-9.22	-11.45	-12.30	3.08
MINDO/2 [d]	-9.58	-11.00	-12.24	2.66
CNDO/2 [c, d]	-9.29	-11.03	-12.66	3.37

[a] Bezogen auf (planare) C_{2v} -Geometrie; [b] $\omega_1, \omega_2 = 0^\circ$ [16];
[c] Nullpunkt der Energie bei 1 eV; [d] $\omega_1, \omega_2 = \pm 90^\circ$ [16].

Wie in Diketonen^[10–12] erweist sich auch in Triketonen die Lage der n-Orbitale und deren Aufspaltung als nur wenig abhängig vom Verdrillungswinkel, so daß also eine Diskussion am planaren Modell gerechtfertigt erscheint.

Im Vergleich zu Dimethyltriketon beläuft sich Δn für Diisopropyltriketon ($n_1 = 9.04$, $n_2 = 10.48$, $n_3 = 11.82$ eV) ex-

[1] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, ibid. 92, 3854 (1970); N. Bodor u. M. J. S. Dewar, ibid. 92, 4270 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar u. S. D. Worley, ibid. 92, 19 (1970).

[2] J. E. LuValle u. V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3520 (1939); P. H. Cureton, C. G. LeFèvre u. R. J. W. LeFèvre, J. Chem. Soc. 1961, 4447.

[3] M. Calvin u. C. L. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3152 (1940); L. Horner u. F. Maurer, Chem. Ber. 101, 1783 (1968).

[4] J. Del Bene u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 48, 1807, 4050 (1968); 49, 1221 (1968); 50, 563, 1126 (1969). An Stelle der Pariser-Parr- wurde die Ohno-Zweizentren- γ -Beziehung eingesetzt (vgl. K. Ohno, Theor. Chim. Acta 2, 219 (1964)).

[5] J. Kroner u. W. Strack, noch unveröffentlicht.

[6] Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden in der Abb. vernachlässigt.

[7] T. Shimanouchi u. S.-I. Mizushima, J. Chem. Phys. 23, 707 (1955).

[8] K. Morokuma, J. Chem. Phys. 54, 962 (1971).

[9] Die Photoelektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-16-Gerät (He I-Lampe, elektrostatisches Sektorfeld 127°) aufgenommen.

[10] J. R. Swenson u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 53, 2331 (1970).

[11] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 83, 405 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 401 (1971).

[12] J. Kroner, W. Strack u. D. Proch, noch unveröffentlicht.

[13] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1499 (1968).

[14] Vorzeichen bezogen auf die C_{2v} -Symmetrieeoperation der Rotation um die zentrale CO-Bindung.

[15] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933).

[16] Abstände: CO = 1.20, CC = 1.47, C—CH₃ = 1.54, CH = 1.09 Å; Winkel: CCO = 123, OC—CH₃ = 122.5, CCH = 109.5° (vgl. [2, 3]).

perimentell auf 2.78 eV, für Di-tert.-butyltriketon ($n_1 = 9.00$, $n_2 = 10.28$, $n_3 = 11.59$ eV) auf 2.59 eV. Eine Abnahme der Aufspaltungen entspräche – bei Vernachlässigung auf n_1 und n_3 verschieden stark wirkender elektronischer Effekte der Alkylgruppen R – einer zunehmenden Verdrillung sowie Vergrößerung des Helixradius in der Reihe $R = \text{CH}_3 \approx \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Die beobachteten Aufspaltungen stimmen überdies gut mit theoretischen Vorhersagen (2.72 eV)^[10] für ein hypothetisches Cyclopropantrion über ein. Innerhalb der Reihe der Di-, Tri- und Tetraketone^[11] resultiert eine zunehmende n-Aufspaltung.

Eingegangen am 23. Juni 1971,
in veränderter Form am 13. September 1971 [Z 553]

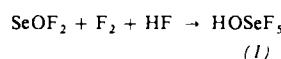
Pentafluoro-orthoselensäure

Von Konrad Seppelt^[*]

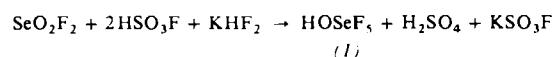
Die Verbindungen der Nichtmetalle der vierten Periode (As, Se, Br) gleichen im allgemeinen ihren Homologen der dritten Periode, während beim Übergang zur fünften Periode oft eine Erhöhung der Koordinationszahl zu beobachten ist, z. B. SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$. So sollte ein dem Schwefeloxidtetrafluorid analoges Selenoxidtetrafluorid existieren, beim Tellur findet man hingegen die Pentafluoro-orthotellursäure^[11].

Alle Versuche zur Herstellung von SeOF_4 sind jedoch erfolglos geblieben. Fluorierung von Seleninylfluorid, SeOF_2 , mit Halogenfluoriden (ClF_5 , JF_7) ergibt nur Selentetrafluorid, mit elementarem Fluor unter Druck führt sie zum Selenhexafluorid.

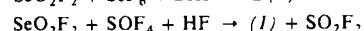
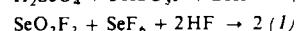
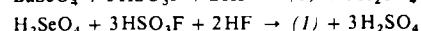
Überraschenderweise bildet sich bei der zuletzt genannten Umsetzung in Gegenwart von Fluorwasserstoff aber die bisher unbekannte Pentafluoro-orthoselensäure (1) neben viel Selenhexafluorid.



Gelegentliche Explosionen im Autoklaven während der Reaktion schon wenig oberhalb Raumtemperatur machen diesen Syntheseweg riskant. Als ungefährlicher erweist sich eine Umsetzung von Seleninylfluorid^[2]:



Diese Reaktion wird in viel überschüssiger Fluoroschwefelsäure durchgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch entweicht beim Erhitzen (1), verunreinigt mit SeO_2F_2 und HF in einer Ausbeute von etwa 30%. Das Produkt kann durch Destillation und fraktionierende Kristallisation gereinigt werden. Unter 10% ist die Ausbeute bei folgenden Umsetzungen:



[*] Dr. K. Seppelt [**]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7
[**] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums, der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für Fluoroschwefelsäure.

(1) ist ein farbloser, kristalliner Festkörper mit hohem Dampfdruck (0°C: 76 Torr, 15°C: 186 Torr): $F_p = 38^\circ\text{C}$, $K_p = 44^\circ\text{C}$. Die Bruttozusammensetzung wurde durch Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas, durch das Massenspektrum [$m/e = 188-194$ (F_5SeOH 0.5%), 171-177 (F_5Se 3.8%), 168-174 (F_4SeO 3.8%), 149-155 (F_3SeO 6.5%), 133-139 (F_3Se 9%), 130-136 (F_2SeO 100%), 114 bis 120 (F_2Se 5.3%), 111-117 (FSeO 74%), 95-101 (FSe 3.8%), 92-98 (SeO 13%); 75 eV] und die Elementaranalyse gesichert. Bemerkenswert an (1) sind die ausgeprägte Sublimationsfähigkeit sowie die starke Schmelzpunktsdepression im verunreinigten Zustand – typische Eigenschaften nahezu kugelförmiger Moleküle.

Das IR-Spektrum [gasförmig: 3609 (st, vOH), 1171 (st, δOH), 750 (sst, vSeF) und 436 cm⁻¹ (st, δSeF)] ist überraschend einfach; seine Interpretation, der ein durch die OH-Gruppe nur wenig gestörtes Oktaedermodell zugrunde liegt, ist nur vorläufig. Aufschlußreich ist das ¹⁹F-NMR-Spektrum, ein komplexes Multiplett im Bereich von -65 bis -85 ppm (in CFCl_3 , intern, 56.4 MHz), welches einwandfrei als AB₄-Spektrum gedeutet wird^[13]. So ergibt sich: $\delta_{\text{F}_A} = -77.9$, $\delta_{\text{F}_B} = -68.3$ ppm; $J_{\text{F}_A-\text{F}_B} = 224$ Hz; $R = J/\Delta\delta = 0.395$. Ferner können Seitenbanden beobachtet werden, die vom Isotop ⁷⁷Se herrühren: $J_{^{77}\text{Se}-\text{F}} = 1300 \pm 5$ Hz. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett ($\delta = 7.65$ ppm in CFCl_3 gegen TMS, extern).

(1) ist eine starke, oxidierende Säure, die aus Natriumchlorid sofort unter Erwärmung Chlor freisetzt. Sie greift Glas und Metalle an; diese Aggressivität wird möglicherweise durch in Spuren vorhandenen Fluorwasserstoff gefördert. Teflon und in geringerem Maße auch Quarz sind resistent.

Die Existenz der Pentafluoro-orthoselensäure mit ihrer bis in die Einzelheiten gehenden Ähnlichkeit zur Pentafluoro-orthotellursäure offenbart eine interessante Ausnahme von der viel allgemeineren Analogie der Selen- zur Schwefelchemie.

Eingegangen am 25. Oktober 1971 [Z 557]

[1] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Angew. Chem. 76, 379 (1964); Angew. Chem. internat. Ed. 3, 383 (1964).

[2] A. Engelbrecht u. B. Stoll, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 20 (1957).

[3] R. K. Harris u. K. J. Parker, J. Chem. Soc. 1961, 4736.

Struktur des 2:1-Cycloadditionsproduktes von Diazomethan und 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-3-aza-2,4-trans-hexadien

Von Alfred Gieren^[*] sowie Klaus Burger und Josef Fehn^[**]

Die Umsetzung von Diazomethan (1) mit 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-3-aza-2,4-trans-hexadien^[11] (2) ergibt neben einem 1:1-Cycloadditionsprodukt^[2] ein 2:1-Addukt.

Grundsätzlich sind im zweiten Fall drei alternative Additionstypen zu diskutieren, die zu zwei verknüpften Fünfringen (3) – 1,2;3,4-Addition –, zwei kondensierten Sechsringen (4) („criss-cross“-Addition) – 1,3;2,4-Addition – und

[*] Dr. A. Gieren
Abteilung für Röntgenstrukturforschung am
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 46

[**] Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. J. Fehn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21