

sie bei (5a) und (5b) zu einem Signal zusammenfallen. Die 2-Trifluormethylgruppe in (5d) bewirkt eine Verschiebung des AB-Quartetts nach $\delta = 6.52$ und 6.79.

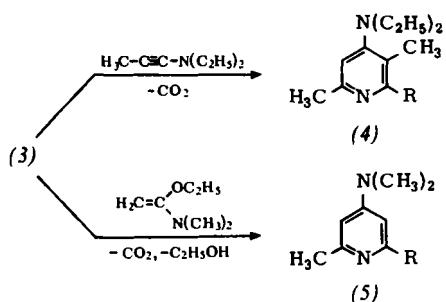


Tabelle 2. Dargestellte 4-Dialkylaminopyridine (4) und (5) [a].

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
(4a)	(CH ₃) ₂ CH	79	64-66/0.2	
(4b)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	89	77-78/0.2	
(4c)	(CH ₃) ₃ C	65	78/0.1	
(4d)	CF ₃	67	66-68/0.2	
(5a)	(CH ₃) ₂ CH	80	63-64/0.2	
(5b)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	90	78-79/0.1	
(5c)	(CH ₃) ₃ C	94		73
(5d)	CF ₃	80		75.5

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

Bei der Umsetzung von 1,3-Oxazinonen mit elektronenreichen Mehrfachbindungen bestimmt ihr Dien-Charakter den Reaktionsverlauf, während bei 3,1-Benzoxazinonen daneben noch das Anhydrid-System aus Carbonsäure und Imidsäure eine wichtige Rolle spielt^[5]. Die beobachtete Regiospezifität entspricht einem Angriff des Nucleophils auf die C=N-Gruppe dieses Systems.

2-*tert*-Butyl-4-methyl-1,3-oxazin-6-on (3c)

105 g 3-Pivaloylaminocrotonsäure-äthylester (1c) werden 3 h auf einem 270 °C heißen Metallbad erhitzt, wobei der entstehende Äthylalkohol über einen Luftkühler abdestilliert. Hochvakuumdestillation ergibt 49 g (60 %) farbloses Öl.

4-Diäthylamino-2-*tert*-butyl-3,6-dimethyl-pyridin (4c)

Zu 3.34 g (3c) in 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur 2.5 g *N,N*-Diäthyl-1-propenylamin in 10 ml wasserfreiem Äther getropft. Nach 4 h Rühren extrahiert man mit 1 N HCl, neutralisiert die wäßrige Phase mit 1 N KOH, extrahiert mit Äther und trocknet über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum destilliert; Ausbeute 3.05 g (65 %).

Eingegangen am 26. Oktober 1973 [Z 945]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] C. C. Barker, J. Chem. Soc. 1954, 317; V. Sprio, Gazz. Chim. Ital. 85, 569 (1955); H. B. Kagan u. Y-Heng Suen, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1819; T. Sasaki, K. Kanematsu u. A. Kakehi, J. Org. Chem. 36, 2451 (1971).

[2] F. Eiden u. B. S. Nagar, Naturwissenschaften 50, 403 (1963), cyclisierten 3-Acylamino-2-aryl-acrylsäureester zu 1,3-Oxazin-6-onen durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln. Dies führt bei leichter flüchtigen Oxazinonen wie (3a)-(3c) zu Trennproblemen.

[3] Vgl. Verlauf der Conrad-Limpach-Reaktion: H. M. Blatter u. H. Lukaszewski, Tetrahedron Lett. 1964, 855. Ähnliche Elektrocyclisierungen: E. Ziegler u. H. Meindl, Monatsh. Chem. 95, 1318 (1964); H.-R. Kricheldorf, Angew. Chem. 84, 107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 128 (1972); J. H. MacMillan u. S. S. Washburne, J. Org. Chem. 38, 2982 (1973).

[4] Zur Verwendung von Keten-*N,O*-acetalen bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf vgl. J. Sauer u. G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 4979; 4-Dialkylaminopyridine aus 1,2,4-Triazinen und Keten-*N,O*-acetalen. H. Neunhoeffer u. H.-W. Fröhau, Liebigs Ann. Chem. 758, 120 (1972).

[5] G. Höfle, O. Hollitzer u. W. Steglich, Angew. Chem. 84, 716 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 720 (1972); W. Steglich u. O. Hollitzer, Angew. Chem. 85, 505 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 495 (1973).

Struktur und Spin-Multiplizität eines [4]Annulen-Systems^[1]

Von Günther Lauer, Claus Müller, Karl-Wilhelm Schulte, Armin Schweig und Adolf Krebs^[1]

Wir haben das Photoelektronenspektrum (Abb. 1; Meßtemperatur 110 °C) des Cyclobutadien-Derivats (1) erhalten. Die Zuordnung der beiden ersten Banden folgt aus relativer Intensität (1 : 2 = 1.2 : 2), Form und Lage (zum Vergleich: 8.19 eV in (2) und 8.23 eV in (3)) der Bande ②. Bande ③ ist in Einklang mit CNDO/S- und MINDO/2-Rechnungen sowie den Ergebnissen einer semiempirischen LCMO-Betrachtung (vgl. im folgenden unter 1.) einer σ -Ionisation zuzuschreiben.

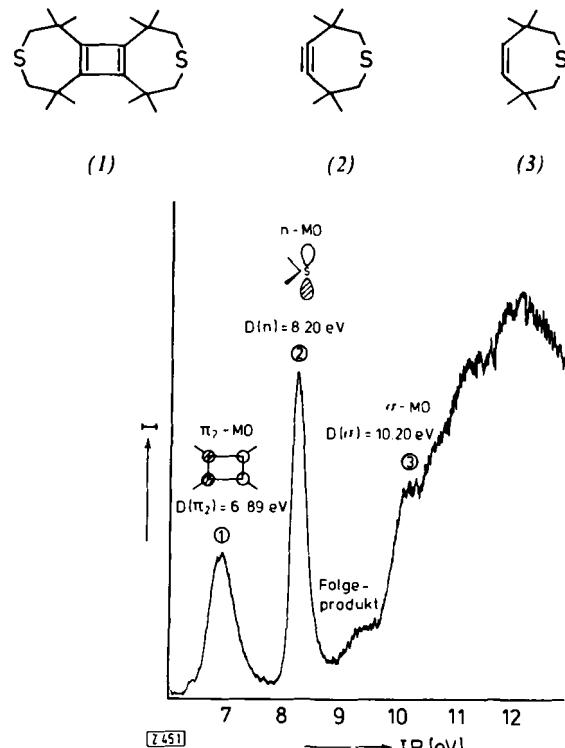


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von (1) mit Interpretation.

Anhand unserer Befunde können nunmehr einige fundamentale Fragen nach der Struktur (siehe unter 1. und 2.) und Spin-Multiplizität (siehe unter 3. und 4.) dieses [4]Annulen-Systems beantwortet werden:

1. (1) besitzt – anders als die Donor-Acceptor-substituierten Cyclobutadiene^[4] – ein cyclisch-konjugiertes π -System. Dies ergibt sich anhand der LCMO-Methode, wonach π_2 als antibindende und π_1 als bindende Linearkombination von zwei lokalisierten Olefin- π -Basis-MOs aufgefaßt werden. Aus den gemessenen^[5] MO-Energien ($\pi_2 = -6.89$ eV in (1) und $\pi_1 = -9.01$ eV in (3)) folgt für die Wechselwirkung der beiden π -Basis-MOs in (1): $H_{nn} = -2.12$ eV. Geht man davon aus, daß in Cyclobutadien nur 72%^[6] dieser Wechselwirkung über die neu geknüpften Bindungen erfolgt, so ergibt sich mit

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. G. Lauer, Dipl.-Chem. C. Müller und Dipl.-Chem. K. W. Schulte
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstrasse 12
Prof. Dr. A. Krebs
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

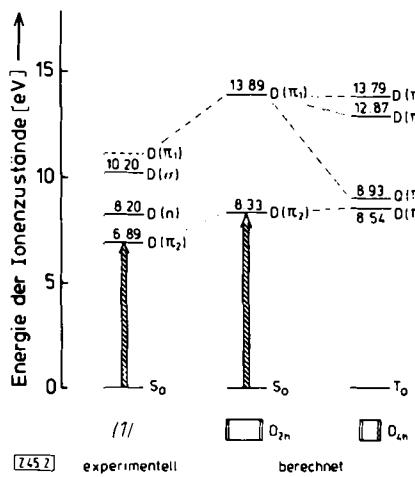


Abb. 2. Für (1) gemessene und für rechteckiges ($1.495 \text{ \AA}/1.319 \text{ \AA}^{(11)}$) Singulett(S)- sowie quadratisches ($1.425 \text{ \AA}^{(11)}$) Triplet(T)-Cyclobutadien relativ zu den Molekül-Grundzustandsenergien berechnete Ionen-Energien. Die Abnahme der $D(\pi_2)$ -Energie in (1) gegenüber Cyclobutadien ($\approx 1.5 \text{ eV}$) ist eine Folge der Alkylsubstitution.

0.72 $H_{nn} = 2c^2 \beta_{nn}$ ($c = 0.7$, wobei c den $2p_{\pi}$ -AO-Koeffizienten im Basis-MO bezeichnet) für das Resonanzintegral der neu gebildeten π -Bindung $\beta_{nn} = -1.6 \text{ eV}$ (zum Vergleich: β_{nn} der zentralen C—C-Bindung in Butadien = $-2.4 \text{ eV}^{(6a)}$, β_{nn} einer aromatischen C—C-Bindung = $-3.0 \pm 0.2 \text{ eV}^{(4)}$). Daher erwarten wir die π_1 -Ionisation bei $9.01 + 2.12 = 11.1 \text{ eV}^{(7)}$. Das energiereiche π_2 -MO erklärt die guten Donor-Eigenschaften tetraalkylsubstituierter Cyclobutadiene⁽⁸⁾.

2. (1) besitzt – abweichend von früherer Vermutung⁽⁹⁾ – ein durch die Schwefelatome unbeeinflusstes [4]Annulen- π -System. Dies geht aus der guten Übereinstimmung der n-Schwefel-Ionisierung bei (1) bis (3) und dem Ausschluß transannularer n/ π -Wechselwirkungen in (2)⁽³⁾ hervor.

3. (1) liegt im Singulett-Molekülgrundzustand vor. Dieses Ergebnis folgt aus dem Vergleich der gemessenen Ionenenergien für (1) (vgl. Abb. 1) mit den berechneten⁽¹⁰⁾ Ionenenergien bei Ionisation des Cyclobutadien-Singulett(S)-Grundzustands S_0 einerseits und des Cyclobutadien-Triplet(T)-Grundzustandes T_0 andererseits (Abb. 2).

Für T-Cyclobutadien sollten zwei π -Ionisationen – entsprechend den Dublett(D)- und Quadruplett(Q)-Ionenzuständen $D(\pi_2)$ und $Q(\pi_1)$ – im Bereich niedriger Ionisierungspotentiale zu beobachten sein. Experimentell wird für (1) nur eine π -Ionisation [Bande ①, entsprechend dem Dublett-Ionenzustand $D(\pi_2)$] in diesem Bereich, wie für S-Cyclobutadien zu erwarten ist, gefunden. Demnach liegt (1) im Singulett-Molekülgrundzustand vor. Nach diesen neuen Befunden sollte die PE-Spektroskopie, auch für unsubstituiertes Cyclobutadien, die am besten geeignete Methode zur Klärung des Multiplizitätsproblems sein.

4. Der Triplet-Zustand T_0 von (1) ist bei 110°C neben dem Singulett-Zustand S_0 nicht nachweislich populiert. Dieses Ergebnis folgt aus dem Fehlen einer Schulter – entsprechend dem $Q(\pi_1)$ -Ionenzustand – an der Flanke höherer Ionisierungspotentiale von Bande ①.

Nach unseren Befunden besitzt (1) ein unverfälschtes, alkylsubstituiertes [4]Annulen- π -System in elektronischem Singulett-Grundzustand.

CAS-Registry-Nummern:
(1): 40219-42-9.

Eingegangen am 15. Februar,
ergänzt am 16. Juli 1974 [Z 45]

[1] 47. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 46. Mitteilung: [3].

[2] 3,3,7,7,10,10,14,14-Octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-dien: H. Kimling u. A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 932 (1972).

[3] H. Schmidt, A. Schweig u. A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1974, 1471.

[4] R. Gampper, F. Holshaer, W. Schmidt u. G. Seydel, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).

[5] Gültigkeit von Koopmans-Theorem vorausgesetzt: T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

[6] Die restliche (28%) Wechselwirkung besteht zwischen den sich diagonal gegenüberliegenden $2p_{\pi}$ -AOs im Cyclobutadien-Ring. Die Rechnungen in CNDO/S-Approximation [10] ergaben (für rechteckiges Cyclobutadien, $1.319 \text{ \AA}/1.495 \text{ \AA}$, und mit $F = \text{SCF-Operator}$): $\langle \pi | F | \pi \rangle = -3.0 \text{ eV}$, $\langle 2p_{\pi} | F | 2p_{\pi} \rangle_{\text{Bindung}} = -2.1 \text{ eV}$ und $\langle 2p_{\pi} | F | 2p_{\pi} \rangle_{\text{diagonal}} = -0.8 \text{ eV}$. Die prozentualen Wechselwirkungsanteile sind von der speziellen Wahl der Rechteckgeometrie weitgehend unabhängig.

[6a] M. Beez, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973).

[7] Die Werte für β_{nn} und das Ionisierungspotential der π_1 -Ionisation beruhen auf der Annahme, daß die Bindungslänge der Doppelbindung von (3) in (1) weitgehend erhalten bleibt.

[8] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, Angew. Chem. 85, 1057 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1016 (1973).

[9] G. Maier u. A. Alzereca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1015 (1973).

[10] CNDO/S-Rechnungen: G. Lauer, K. W. Schulte u. A. Schweig, noch unveröffentlicht.

[11] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstic, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).

Mehrkerlige Oxofluoro-Anionen von Molybdän(V)^[**]

Von Rainer Mattes und Gerhard Lux^[+]

Als einziges Oxofluoro-Anion von Molybdän in der Oxidationsstufe +5 ist bisher MoOF_5^- bekannt^[1]. Durch Umsetzung von MoCl_5 , gelöst in Tetrahydrofuran oder Wasser-Äthanol-Gemischen, mit wässrigen Lösungen von Alkalimetallfluoriden haben wir jetzt die neuen Oxofluoromolybdate(V) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_3$ (1), $\text{NH}_4\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{MoO}_2\text{F}_2$ (3) erhalten. Wegen der Möglichkeit zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen sollten sich diese Verbindungen strukturell von den entsprechenden Molybdän(VI)-Verbindungen unterscheiden, bei denen ausschließlich über Ecken verknüpfte Koordinationspolyeder (Oktaeder) gefunden wurden^[2, 3]. Die große Zahl stark elektronegativer Liganden lässt eine besonders starke Metall-Metall-Wechselwirkungen erwarten.

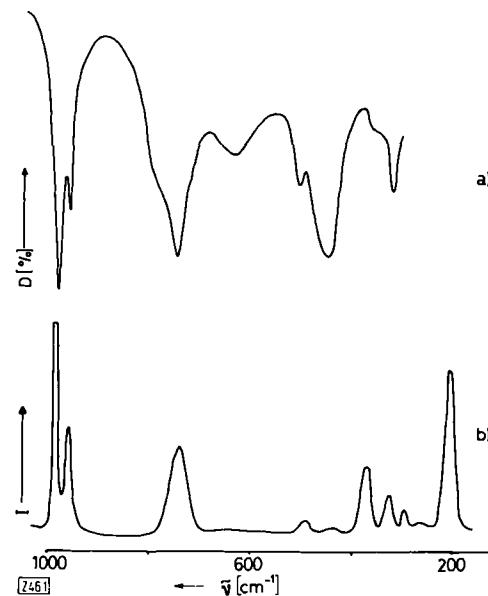


Abb. 1. IR- (a) und Raman-Spektrum (b) von $\text{NH}_4\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

[+] Prof. Dr. R. Mattes und Dipl.-Chem. G. Lux
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9-11

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.