

in Kollidin und arbeitete danach chromatographisch auf (Kieselgel; Dichlormethan); es resultierte gelbes (6) vom Fp = 133–134°C (Ausb. 64%). In der Erwartung, (8) als eines der Endprodukte zu erhalten, wurde (6) in Dichlormethan mit Diazomethan unter (CuCl)₂-Katalyse umgesetzt, das rohe Homologisierungprodukt darauf bei 0°C mit Triphenylmethylhexafluorophosphat reagieren gelassen und das dabei gebildete Carbeniumionen-Gemisch [(7) und Isomere] schließlich mit 5proz. Kaliumhydroxid hydrolysiert. Bei der Chromatographie (Aluminiumoxid, Woelm neutral; Dichlormethan) des auf diesem Wege erhaltenen öligen Gemischs trennte man eine gelborange Fraktion ab, aus der durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Äther/Hexan) (8) gewonnen werden konnte; gelborange Nadeln (aus Diisopropyläther) vom Fp = 103–104°C (Ausb. 5%). Erwärmen von (8) in 2N Natronlauge führt zu einer roten Lösung des Na-Salzes von (1), die beim Ansäuern auf pH 4–5 das gewünschte 2-Hydroxy-4,10-methano[11]annulenon (1) ergibt; gelborange Blättchen (aus Diisopropyläther/Essigester) vom Fp = 126–127°C (Ausb. 54%).

Die Struktur und ein dem α -Tropolon weitgehend analoges Verhalten von (1) werden durch die Spektren und die chemischen Eigenschaften der Verbindung belegt.

Das ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/Aceton), das keine Temperaturabhängigkeit (zumindest bis –80°C) erkennen läßt, zeigt ein wenig aufgespaltenes Multiplett bei $\tau = 2.5\text{--}3.2$ (Vinyl-H), ein AB-System bei $\tau = 9.05$ und 9.57 mit $J = 11$ Hz (Brücken-H) und ein Singulett bei $\tau = 2.18$ (OH). Aus diesem Spektrum geht die effektive C_{2h}-Molekülsymmetrie, die bei einer – in der NMR-Zeitskala – schnellen Prototropie zu fordern ist, nicht hervor, da sich das Multiplett der vinyllischen Protonen für eine Analyse als zu komplex erweist. Wie aufgrund der Erfahrungen beim α -Tropolon vorauszusehen war^[8], konnte auch bei (1) mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie über die Symmetrieverhältnisse leicht entschieden werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum von (1) bei Raumtemperatur finden sich lediglich sieben Signale, so daß für die Verbindung C_{2h}-Symmetrie und damit eine schnelle Prototropie feststeht. Offensichtlich ist die Aktivierungsenergie der Prototropie sehr niedrig, denn die Einfachheit des Spektrums bleibt auch bei –80°C erhalten. Das UV-Spektrum [λ_{max} (Äthanol) = 308 ($\epsilon = 31\,100$), 385 (6000), 445 nm (4400, Sch)] ist insofern informativ, als es die nahe strukturelle Verwandtschaft von (1) mit dem kürzlich synthetisierten 3,9-Methano[11]annulenon [(1), H statt OH]^[9] aufzeigt. Im IR-Spektrum (KBr) treten charakteristische Banden bei 3295 (OH), 1585, 1565 und 1535 cm⁻¹ (C=O und C=C) auf.

(1) wird durch CF₃COOH zum 3,4-Dihydroxy-1,6-methano[11]annulenylum-Ion [(7), H statt CH₃] protoniert. Dies kommt im ¹H-NMR-Spektrum darin zum Ausdruck, daß die Resonanzen der vinyllischen Protonen ($\tau = 0.9\text{--}1.8$) und die der Brücken-Protonen ($\tau = 10.3$ und 11.4) in markanter Weise nach tieferem bzw. höherem Feld wandern. Im Einklang mit der Erzeugung dieses Ions beobachtet man für (1) in äthanolischer Perchlorsäure ein UV-Spektrum, das dem des 1,6-Methano[11]annulenylum-Ions sehr ähnlich ist. Die Fähigkeit von (1), mit Alkalimetallhydroxiden Salze zu bilden, geht bereits aus dem Syntheseweg hervor; ein mit Kupfer(II)-acetat in Wasser/Chloroform erhaltener Cu-Komplex bedarf noch der Charakterisierung. Nach dem durch potentiometrische Titration ermittelten pK_a-Wert von 8.1 erreicht (1) nicht ganz die Säurestärke des α -Tropolons (pK_a = 7.0). Die Acidität von (1) gestattet es jedoch, die Verbindung ohne Katalysator mit ätherischem Diazomethan zu (8) zu methylieren.

Die Analogie zwischen (1) und α -Tropolon (und zwischen ihren Methyläthern) erstreckt sich allem Anschein nach nicht auf Ringkontraktionen unter dem Einfluß starker Basen. Während der Methyläther des α -Tropolons durch Erhitzen mit

Natriummethanolat in Methanol in Benzoesäuremethylester umgelagert wird, blieben Versuche, (8) durch Erhitzen mit Basen in den theoretisch interessanten 1,5-Methano[10]annulen-3-carbonsäureester^[10] überzuführen, bisher ohne konkretes Ergebnis.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 244 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55759-49-4 / (2): 4646-69-9 / (3): 55759-50-7 /
(4): 55759-51-8 / (5): 55759-52-9 / (6): 55759-53-0 /
(8): 55759-54-1.

- [1] T. Nozoe, S. Seto, Y. Kitahara, M. Kunori u. Y. Nakayama, Proc. Jap. Acad. 26, 38 (1950); J. W. Cook, A. R. M. Gibb, R. A. Raphael u. A. R. Sommerville, Chem. Ind. (London) 1950, 427; W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2305 (1950).
- [2] W. Grimme, 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. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970); E. Vogel, XXIIIrd Internat. Congr. of Pure and Appl. Chem. 1, 275 (1971); J. Reisdorff u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 208 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 218 (1972).
- [4] T. Nozoe in D. Ginsburg: Non-benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 339ff.
- [5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625; W. E. Billups, A. J. Blakeney u. W. Y. Chow, Chem. Commun. 1971, 1461; W. E. Billups, W. Y. Chow u. C. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1979 (1974); B. Halton, Chem. Rev. 73, 113 (1973).
- [6] E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 215 (1968).
- [7] R. G. R. Bacon u. S. C. Rennison, J. Chem. Soc. C 1969, 312.
- [8] L. Weiler, Can. J. Chem. 50, 1975 (1972).
- [9] 3,9- und 2,8-Methano[11]annulenon: E. Vogel et al., noch unveröffentlicht.
- [10] Im noch hypothetischen 1,5-Methano[10]annulen erreichen die Torsionswinkel der 2p_z-Orbitale an benachbarten Kohlenstoffatomen nach Berechnungen mit der „Molecular Mechanics Method“ Werte von bis zu 54°, so daß für diesen Kohlenwasserstoff ein 10 π -Elektronensystem mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vorauszusehen ist; N. L. Allinger u. J. T. Sprague, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3893 (1973).

Bildung von O⁻-Zentren durch homolytischen Zerfall von OH⁻-Gruppen auf Magnesiumoxid^[**]

Von Friedemann Freund, N. Scheikh-ol-Eslami und Horst Gentsch^[*]

Nur wenige chemische Reaktionen laufen bei 77 K noch mit meßbarer Geschwindigkeit ab, so z. B. der H/D-Austausch in H₂-D₂-Gasgemischen an thermisch^[1] oder durch UV-Bestrahlung^[2] aktiviertem, feinkörnigem MgO. Die katalytische Aktivität ist auf ein paramagnetisches Zentrum, V₁, zurückzuführen, das nach Derouane et al.^[3] aus drei O⁻-Ionen auf einer metastabilen (111)-Oberfläche der MgO-Kristallite besteht. Über die Entstehung dieses Zentrums gab es bisher keine genauen Vorstellungen. Bekannt war nur, daß das MgO äußerst rein, d. h. frei von Übergangsmetallverunreinigungen sein und vor der thermischen Aktivierung oberflächlich hydroxyliert oder in Form von Hydroxocarbonat oder Hydroxid vorliegen muß.

Es ist schon darauf hingewiesen worden^[4], daß bei der Entwässerung einer hydroxylierten Oxidoberfläche, die bevor-

[*] Prof. Dr. F. Freund und Dipl.-Min. N. Scheikh-ol-Eslami Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität 5 Köln 1, Zulpicher Straße 49

Prof. Dr. H. Gentsch Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität 3 Hannover, Callinstr. 46

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

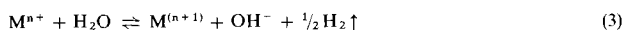
zugt nach Schema (1) paarweise unter Protonentransfer abläuft,



„isolierte“ OH^- -Gruppen zurückbleiben müssen. Stochastische Modellberechnungen ergaben ca. 10% solcher Rest- OH^- -Gruppen^[4], für die sich eine endliche Dissoziationswahrscheinlichkeit nach Schema (2) angeben läßt.



Bei dem homolytischen Zerfall sollten also paramagnetische O^- -Ionen gebildet und gleichzeitig Wasserstoff freigesetzt werden. Frühere Versuche^[5], diese Wasserstoffabspaltung massenspektroskopisch nachzuweisen, blieben wegen ungenügender Reinheit der Ausgangssubstanzen ohne sichere Beweiskraft^[6], denn Übergangsmetallkationen können zum einen nach Schema (3) ebenfalls Wasserstoffabspaltung bewirken,



zum anderen nach Schema (4) mit den O^- -Ionen weiterreagieren^[7].



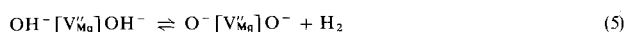
Durch neue massenspektroskopische Untersuchungen ist es uns jetzt gelungen, die D_2 -Abspaltung aus deuterioxyliertem MgO zweifelsfrei zu bestätigen.

Hochreines MgO (Materials Research Corp., Orangeburg, N. J., batch no. 3066) wurde in einer argon-umspülten Quarzglaskapillare, die an eine bei 450°C ausheizbare, fettfreie Ultrahochvakuumapparatur aus Duran-Glas mit zwei hintereinandergeschalteten Hg-Diffusionspumpen angeschmolzen war, 2 h bei 1000°C geglüht. Der Probenraum wurde sodann mittels eines saphir-gedichteten Varian-Ventils vom UHV-System getrennt und die Probe mit D_2O (Merck-Uvasol 99.75%) bei 80°C , $p_{\text{D}_2\text{O}}=20$ Torr, 16 h oberflächlich deuterioxyliert oder bei 80°C , $p_{\text{D}_2\text{O}}=350$ Torr, 16 h vollständig in $\text{Mg}(\text{OD})_2$ übergeführt. Nach mehrstündigem Trocknen bei $150\text{--}200^\circ\text{C}/10^{-8}$ Torr wurden die Proben in Stufen von jeweils $25\text{--}50^\circ\text{C}$ bis ca. 1000°C erhitzt.

Die während der isothermen Haltezeiten (jeweils 7 min) abgegebenen Gase wurden mit einem Omegatron-Massenspektrometer analysiert [Omegatronröhre – einschließlich Durchführungsstifte und Lötstellen – aus Edelmetall, überwiegend Pt₁₀Ir^[8]; als relativ „inerte“ Glühkathode von nur 0.5 mm^2 Oberfläche diente ein elektrophoretisch mit ThO_2 beschichteter Iridiumdraht]. Das Gas wurde der Meßröhre durch eine Kapillare zugeführt und über ein weites Rohr schnell abgesaugt, um die Verweilzeit im Bereich der Glühkathode kurz zu halten.

Die Auswertung der Massenspektren ergab, daß sich im Temperaturbereich $300\text{--}500^\circ\text{C}$ Wasserstoff, im Bereich $600\text{--}850^\circ\text{C}$ Sauerstoff bildet. Die sehr geringe Intensität der Massenlinien für D^+ und O_2^+ läßt darauf schließen, daß der Wasserstoff vorzugsweise molekular, der Sauerstoff jedoch atomar von der Probe abgegeben wird.

Zwei Argumente stützen die Vermutung^[9], daß die Wasserstoffmoleküle durch gleichzeitige Dissoziation zweier OH^- -Gruppen, die einer Kationenleerstelle $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]$ im MgO -Gitter benachbart sind, erzeugt werden:



1. Reaktion (5) ist unter erhöhtem H_2 -Druck umkehrbar^[10];

2. eine ab-initio-LCAO-Rechnung für einen linearen Gitterkomplex, $\text{Mg—O—H}[\text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]\text{H—O—Mg}$ ergibt ein energeti-

sches Minimum beim H—H-Abstand von ca. 0.8 \AA in der Kationenleerstelle^[11].

Die bei höheren Temperaturen massenspektroskopisch beobachtete Abspaltung von atomarem Sauerstoff ist auf den Zerfall von O^- -Ionen zurückzuführen, wahrscheinlich nach



und/oder auf die Umwandlung der V_I -Zentren in V_I^* -Zentren, wie sie für diesen Temperaturbereich durch ESR-Messungen belegt ist^[3].

Eingegangen am 10. Januar,
in veränderter Form am 3. März 1975 [Z 213]

- [1] M. Boudart, A. Delbouille, E. G. Derouane, V. Indovina u. A. B. Walters, J. Am. Chem. Soc. 94, 6622 (1972).
[2] J. H. Lunsford u. T. W. Leland, J. Phys. Chem. 66, 2591 (1962).
[3] E. G. Derouane, V. Indovina, A. B. Walters u. M. Boudart in F. S. Stone, M. W. Roberts u. J. S. Anderson: Reactivity of Solids. Proc. 7th Symp. React. Solids, Bristol 1972. Chapman and Hall, London 1972, S. 703.
[4] F. Freund, Angew. Chem. 77, 431 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 445 (1965); J. Am. Ceram. Soc. 50, 494 (1967).
[5] F. Freund u. H. Gentsch, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44, 51 (1967).
[6] K. J. D. Mackenzie, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3731 (1970).
[7] E. G. Derouane u. V. Indovina, Bull. Soc. Chim. Belg. 82, 645 (1973).
[8] H. Gentsch, W. Großmann, N. Guillen, M. Köpp u. H. Rinne, Vak. Tech. 23, 230 (1974).
[9] F. Freund, Diskussionsbemerkung in [3], S. 712.
[10] W. Gieseke, H. Nägerl u. F. Freund, J. Phys. Chem. 78, 758 (1974).
[11] E. G. Derouane, J. G. Fripiat u. J. M. André, Chem. Phys. Lett. 28, 445 (1974).

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Mo}_5\text{Cl}_{13}$ – eine Verbindung mit der Baugruppe $[\text{Mo}_5\text{Cl}_8]^{4-}$

Von Klaus Jödden, Hans Georg von Schnering und Harald Schäfer^[*]

Im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen zum Aufbau von $[\text{M}_6]$ -Gruppen aus monomeren Einheiten, durchgeführt am Beispiel $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4-}$ ^[1], wurde ein bisher unbekannter Komplex vom Typ $[\text{Mo}_5\text{Cl}_8]^{4-}$ gefunden. Die Synthese von $[\text{Mo}_5]$ -, $[\text{Mo}_6]$ - und $[\text{W}_6]$ -Verbindungen gelingt bei relativ niedriger Temperatur in homogenen Chloroaluminatschmelzen bei bestimmter AlCl_3 -Aktivität und geeignetem Redoxmilieu mit Ausgangsstoffen wie K_3MoCl_6 oder „monomere“ MoCl_2 ^[2] bzw. $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ oder WCl_6 . Je nach Reaktionsbedingungen findet bevorzugt Aufbau von $[\text{Mo}_5]$ - oder $[\text{Mo}_6]$ -Gruppen statt.

Die Synthese der komplexen Baugruppe $\text{Mo}_5\text{Cl}_8^{4-}$ wurde in Schmelzen mit 63 mol-% AlCl_3 + 32 mol-% KCl + 5 mol-% BiCl_3 als Lösungsmittel ausgeführt. Zur Einstellung des Redoxpotentials kann Wismut dienen (250 mg-At. Bi/kg Lösungsmittel), das in BiCl_3 -haltigen Schmelzen dunkle Lösungen bildet, die niederwertige Wismuthalogenide enthalten^[3]. Als Startmaterial für den Clusteraufbau kann man K_3MoCl_6 verwenden (120 mmol/kg Lösungsmittel, 306°C , Reaktionszeit 1 bis 2 h). Unter präparativen Gesichtspunkten ist es zweckmä-

[*] Dipl.-Chem. K. Jödden, Prof. Dr. H. G. von Schnering und Prof. Dr. H. Schäfer [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Peters für die Messungen am Vierkreisdiffraktometer.