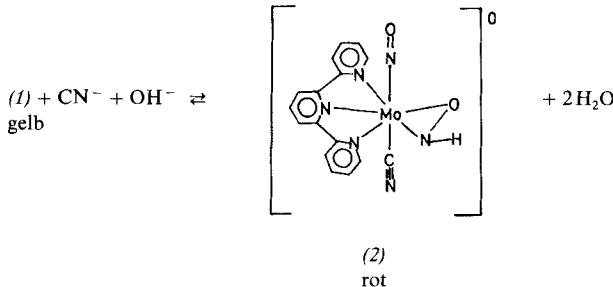


mit einem koordinierten H_2O -Molekül von^[1,5]. Die wichtigsten IR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. IR-Daten der neuen Komplexe (1) und (2) (KBr-Preßlinge, cm^{-1}).

- (1): $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3450 (b); $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3220, 3030; $\nu(\text{N}=\text{O})$: 1695
 $\nu(\text{O}-\text{D})$: 2570 (b); $\nu(\text{N}-\text{D})$: 2420, 2250; $\nu(\text{N}=\text{O})$: 1695
(2): $\nu(\text{N}-\text{H})$ oder $\nu(\text{C}-\text{H})$ 3080; $\nu(\text{N}=\text{O})$: 1630; $\nu(\text{C}-\text{N})$: 2138

(1) reagiert mit Cyanid in wäßriger Lösung bei 70°C zum dunkelroten Neutralkomplex (2). Mit 0.5 M Perchlorsäure lässt sich (1) quantitativ aus (2) zurückgewinnen.



Die Zusammensetzung der diamagnetischen Verbindung (2) ist durch Elementaranalyse und IR-Spektrum (Tabelle 1) gesichert^[6].

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 0.30 g (2 mmol) MoO_3 in 10 ml 0.5 M NaOH werden 4.10 g (25 mmol) $[\text{H}_3\text{NOH}]_2\text{SO}_4$ in 10 ml H_2O bei 75°C gegeben. In der klaren, gelben Lösung werden 0.48 g (2 mmol) 2,2':6',2''-Terpyridyl aufgelöst, dann mit conc. HClO_4 auf $\text{pH}=1$ eingestellt und 5 ml einer 1 M NaClO_4 -Lösung zugegeben. Die bei langsamem Abkühlen analysenrein gewachsenen Kristalle von $[(1)\cdot(\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ werden abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 1.2 g (93%).

1.0 g (1.6 mmol) $[(1)\cdot(\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ werden unter Rühren bei 70°C in 45 ml H_2O gelöst. Bei Zugabe von 2.7 g (55 mmol) NaCN in 5 ml H_2O entsteht sofort ein feiner, hellroter Niederschlag, der sich innerhalb 3 min in tiefrote Kristalle umwandelt, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet werden; Ausbeute 0.6 g (89%).

Eingegangen am 5. April 1979 [Z 246 b]

- [1] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, Angew. Chem. 90, 381 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 351 (1978); U. Quilitzsch, K. Wieghardt, Z. Naturforsch. B 34, 640 (1979).
[2] H. W. W. Adrian, A. van Tets, Acta Crystallogr. B 34, 88, 2632 (1978).
[3] H. W. W. Adrian, A. van Tets, Acta Crystallogr. B 35, 153 (1979).
[4] Molybdenum(VI)-Komplexe mit N-Phenylhydroxylamido(2-)O,N-Liganden sind bekannt: L. S. Liebeskind, K. B. Sharpless, R. D. Wilson, J. A. Ibers, J.

Am. Chem. Soc. 100, 7061 (1978); D. A. Muccigrosso, S. E. Jacobson, P. A. Apgar, F. Mares, ibid. 100, 7063 (1978).

[5] Vgl. K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, B. Prikner, Angew. Chem. 91, 582 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, No. 7 (1979).

[6] Der Strukturvorschlag (2) konnte inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt werden: J. Weiss, B. Nuber, noch unveröffentlicht.

Spektroskopische Identifizierung polymethylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone^[**]

Von Gerhard Quinkert, Gerd Dürner, Erna Kleiner, Erhard Haupt und Dieter Leibfritz^[*]

Hat man zwischen 2,4- und 2,5-Cyclohexadienonen zu unterscheiden, sind Elektronenabsorptionsspektren ein unentbehrliches Kriterium^[1]. Innerhalb der Verbindungsklasse linear-konjugierter Cyclohexadienone anhand von UV-Spektren zu differenzieren, soll nach landläufiger Meinung^[2] nicht möglich sein. In Wirklichkeit besteht zwischen der Lage der UV-Maxima des relativ starkintensiven π^*,π -Bereichs (in nm, alkoholische Lösung) und der Anzahl und Position zusätzlicher Methylgruppen bei 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadienonen ein bemerkenswerter Zusammenhang: Legt man als Basiswert das Absorptionsmaximum von (1a) (298 nm) zugrunde, so erhält man für jeden weiteren Methylsubstituenten in den Positionen 2, 3, 4 oder 5 [mit den Daten der Verbindungen (1b) bis (1e)] die Inkremente 6, 1, 7 oder 9 nm (vgl. Tabelle 1)^[3].

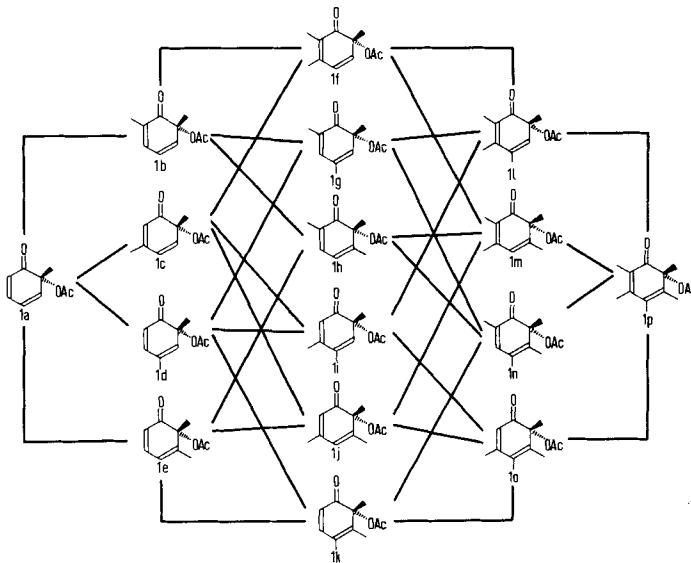


Abb. 1. Stammbaum sämtlicher 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadienone (1) mit 0 bis 4 Methylsubstituenten in den Positionen 2 bis 5 (die sechzehn Verbindungen sind anders als im Text – (1a) bis (1p) – hier nicht *kursiv* bezeichnet).

Für die Mitglieder der Familie methylierter *o*-Chinolacetate mit 0 bis 4 Methylgruppen in den Positionen 2 bis 5 (siehe Abb. 1), deren Konstitution a priori gesichert ist^[4] (Tabelle 2: Angaben in Normaldruck) oder deren Konstitution bestimmt werden soll^[5] (Tabelle 2: Angaben in Fettdruck), stimmen die gemessenen und berechneten UV-Maxima gut überein.

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. G. Dürner, Dr. E. Kleiner
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. D. Leibfritz, Dipl.-Chem. E. Haupt
Studienbereich 3 der Universität
D-2800 Bremen 33

[**] 19. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 18. Zuschrift: W.-D. Stohrer, G. Wiech, G. Quinkert, Angew. Chem. 86, 200 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 200 (1974).

Tabelle 1. Un- und mono-methylierte *o*-Chinolacetate, deren π^*,π -Absorptionsmaxima in Alkohol Basiswert und Positionsinkremente (in nm) für höher-methylierte Derivate liefern.

Dienon	UV-Maximum gemessen
1a	298 nm
1b	304.5 nm
1c	299 nm
1d	305.5 nm
1e	307.5 nm

Tabelle 2. Mit den für *o*-Chinolacetate charakteristischen Kennwerten (Tabelle 1) berechnete und in alkoholischer Lösung gemessene π^*,π -Absorptionsmaxima (in nm).

Dienon	UV-Maximum berechnet	UV-Maximum gemessen
1f	305	306
1g	311	311
1h	313	313
1i	306	307
1j	308	308
1k	314	317
1l	312	313
1m	314	314
1n	320	320
1o	315	315
1p	321	321

Die Zuordnung wird durch eine analoge Korrelation der ^{13}C -NMR-Verschiebungen mit der Zahl und Position weiterer Methylgruppen an den ungesättigten Ringzentren gestützt^[6]. Tabelle 3 enthält die Basiswerte und Inkremente für sämtliche Ring-C-Atome. Tabelle 4 zeigt anhand einer Auswahl, welche die problematischen Fälle (1f) und (1h) sowie (1l) und (1n) einschließt, wie zuverlässig die Identifizierung für die einzelnen Verbindungen aus Familie (1) ist.

Tabelle 3. Basiswerte und Positionsinkremente zur Berechnung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen für die methylsubstituierten 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadienone (1f) bis (1p).

δ	Methyl-position	Verschiebung (ppm) der Ringkohlenstoffatome bei Methylsubstitution					
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
126.4	C-2	+0.5	+7.7	-3.8	+0.1	-2.8	-0.1
126.6	C-3	-0.9	-2.8	+2.0	+3.8	-1.2	-1.1
126.8	C-4	-0.3	-0.7	+4.1	+8.1	-6.1	-0.8
127.8	C-5	+1.1	-2.6	+1.2	-2.7	+0.1	+3.2

Tabelle 4. Mit den für *o*-Chinolacetate charakteristischen Kennwerten (Tabelle 3) berechnete und in CDCl_3 gemessene ^{13}C -NMR-Verschiebungen.

Dienon	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1f	198.2	129.0	146.5	126.9	138.7	77.9
1g	198.0	129.6	146.2	127.0	138.2	77.9
1h	198.8	133.5	140.9	130.0	133.8	78.2
1j	198.7	133.1	141.0	129.9	133.9	78.3
1l	199.9	131.4	137.9	118.8	149.3	82.3
1m	198.6	121.0	153.8	122.9	151.6	81.2
1n	198.6	121.5	153.5	123.1	151.3	81.2
1o	197.9	128.3	148.3	131.5	133.8	77.1
1p	198.2	129.5	148.2	131.5	134.2	78.2
1q	199.3	130.8	144.5	125.0	141.6	81.4
1r	199.3	130.4	143.8	124.3	141.8	81.9

Die Werte für (1f) und (1h) bzw. (1l) und (1n) unterscheiden sich deutlich genug, um eine sichere Identifizierung zu gewährleisten.

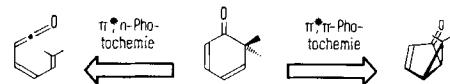
Eingegangen am 21. März 1979 [Z 248a]

- [1] J. Derkosc, K. Kaltenegger, Monatsh. Chem. 88, 778 (1957).
- [2] A. J. Waring, Adv. Alicyclic Chem. 1, 188 (1966); Oesterr. Chem. Ztg. 68, 232 (1967).
- [3] Ist Kohlenstoff der Koordinationszahl 4 in beiden Liganden an C-6 Zentralatom, kommen als Basiswert 301 und als Positionsinkremente 7, 0, 10 und 16 nm in Betracht.
- [4] Setzt man voraus, daß die Konstitution der phenolischen Edukte bekannt ist, gibt es für zwölf Mitglieder der durch den Graphen von Abb. 1 repräsentierten Familie überhaupt keinen Zweifel an ihrer Konstitution. Bei (1a), (1c), (1d), (1e), (1i), (1j), (1k), (1o) ist in den zugrundeliegenden Phenolen eine der beiden *o*-Positionen substituiert; der Acetoxyligand muß schon dort eintreten, wenn ein *o*-Chinolacetat entstehen soll. Bei (1b), (1g), (1m), (1p) weisen die zugrundeliegenden Phenole homotope Methylliganden an C-2 und C-6 auf; in welche der beiden *o*-Positionen der Acetoxyligand auch immer eintritt, es resultiert jedesmal dasselbe *o*-Chinolacetat.
- [5] 2,3,6-Trimethylphenol sowie 2,3,4,6-Tetramethylphenol sind jeweils mit einem Paar konstitutionsisomeren *o*-Chinolacetate verknüpft.
- [6] Es wurde bereits früher gezeigt, daß sich chemische Verschiebungen aus ^{13}C -NMR-Spektren eignen, um Zahl und Position der Methylliganden bei linear-konjugierten Cyclohexadienonen zu bestimmen: R. Hollenstein, W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 55, 2030 (1972).

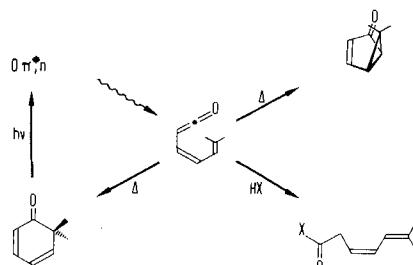
Zur Frage π^*,n - und π^*,π -selektiver Photochemie bei 2,4-Cyclohexadienonen^[**]

Von Gerhard Quinkert, Franz Cech, Erna Kleiner und Dieter Rehm^[†]

Elektroisomere^[2] unterscheiden sich grundsätzlich durch Struktur, Energieinhalt und Reaktionsverhalten voneinander. Linear-konjugierte Cyclohexadienone werden gern als Beispiele angeführt^[3]. Es ist gängige Lehrmeinung, daß elektroisomere 2,4-Cyclohexadienone hauptsächlich mit π^*,n -Charakter zu den konstitutionsisomeren Dienylketenen^[4] und elektroisomere 2,4-Cyclohexadienone hauptsächlich mit π^*,π -Charakter zu den konstitutionsisomeren Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen^[5] reagieren:



Die von Griffiths und Hart^[5a] postulierte und in unserem Laboratorium zunächst akzeptierte^[2, 4b, 6] π^*,π -Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone hält den experimentellen Untersuchungen jedoch nicht stand. In Wirklichkeit sind auch die bicyclischen Ketone uneingeschränkt Produkte der π^*,n -Photochemie^[7]. Sie entstehen durch Bicyclisierung



[†] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. F. Cech, Dr. E. Kleiner, Prof. Dr. D. Rehm
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 20. Zuschrift über lichtindizierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. — 19. Zuschrift: [1].