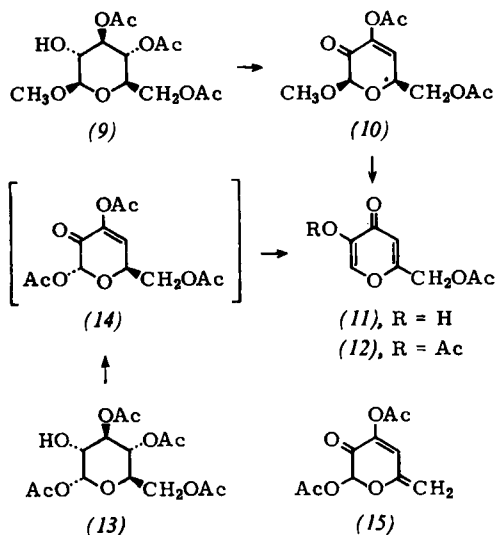


deten 2-Keto-Verbindung zu 4-Acetoxy-2(*S*)-acetoxy-methyl-6(*R*)-methoxy-5,6-dihydro-2*H*-pyran-5-on (10), Fp = 139 bis 142 °C, mit 47-proz. Ausbeute, das beim Lösen in Trifluoressigsäure spontan in Monoacetylkojisäure (11)^[14], Fp = 135–136 °C, Ausbeute 82 %, übergeht.



Das bei der Oxidation von 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosid (13)^[15] erwartete Enon (14) kann dagegen nicht gefaßt werden. Bedingt durch den im Vergleich zur 1-Methoxy-Gruppe in (10) labileren Acetoxy-Rest an C-1 genügen bereits die Bedingungen bei der Oxidation in schwach saurer Lösung zur Bildung des γ -Pyron-Systems. Es entsteht Diacetylkojisäure (12)^[14], in 74-proz. Ausbeute isolierbar. Entsprechend dürfte das von Perlin *et al.*^[9b] durch DMSO- SO_3 -Oxidation von (13) erhaltene, als konjugiertes 3,5-Dienon (15) angesprochene Produkt richtiger als (12) zu formulieren sein^[16,17].

4-Benzoyloxy-6(*R*)-benzoyloxymethyl-2(*S*)-methoxy-5,6-dihydro-2*H*-pyran-5-on (5)

3.0 g (6.0 mmol) (3) in 20 ml DMSO werden mit 10 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Gemisch wird in Eiswasser eingerührt und das abgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen. Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels liefern einen Rückstand, der bei Zugabe von Methanol kristallisiert. Umkristallisation aus Äthanol liefert 1.2 g (52%) (5) als farblose Nadeln; Fp = 127–128 °C; $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Eingegangen am 29. August 1969 [Z 90]

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dr. P. Heidel
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Standards 32, 45 (1944); M. G. Blair, Advances Carbohydrate Chem. 9, 119 (1954).

[2] R. U. Lemieux u. M. L. Wolfrom, Advances Carbohydrate Chem. 3, 374 (1948); R. U. Lemieux in P. de Mayo: Molecular Rearrangements, Bd. 2, S. 753, Interscience, New York 1964.

[3] E. J. Reist, R. R. Spencer, D. F. Calkins, B. R. Baker u. L. Goodman, J. org. Chemistry 30, 2312 (1950).

[4] Von Gabriel [5] als Methyl-4-*O*-acetyl-2,3,6-tri-*O*-benzoyl- α -D-galaktopyranosid angesprochen; das teilweise Vorliegen von (4) im Oxidationsgemisch wurde durch Charakterisierung der NaBT_4 -Reduktionsprodukte bewiesen [5].

[5] O. Gabriel, Carbohydr. Res. 6, 319 (1968).

[6] Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF_{254} (E. Merck AG., Darmstadt) mit Benzol-Isopropanol (50 : 1) als Laufmittel. Sichtbarmachung durch Joddampf oder Ansprühen mit 2-proz. methanolischer Perchlorsäure und Erwärmen auf 100 °C.

[7] Herrn Doz. Dr. G. Snatzke danken wir für die Aufnahme des Circular dichroismus.

[8] K. E. Pfizner u. J. G. Moffat, J. Amer. chem. Soc. 85, 3027 (1963); 87, 5661 (1965).

[9] a) P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges u. W. G. Overend, J. chem. Soc. (London) 1966, 1131; H. Shibata, I. Take-shita, N. Kurihara u. M. Nakajima, Agric. biol. Chem. Japan 32, 1006 (1968); b) G. M. Cree, D. W. Mackle u. A. S. Perlin, Canad. J. Chem. 47, 511 (1969).

[10] Der Drehwert einer Lösung von (5) in Trifluoressigsäure sinkt innerhalb 2 min auf Null.

[11] J. Stenhouse, Liebigs Ann. Chem. 123, 191 (1862).

[12] R. L. Miller, B. E. Tate, R. P. Allingham u. H. Rutner, Belg. Pat. 625114 (1963); Chem. Abstr. 60, 10651 (1964).

[13] P. Brigl, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 122, 262 (1922).

[14] Der Vergleich mit authentischem Material [vgl. A. Beelik, Advances Carbohydrate Chem. 9, 167 (1956)] ergab Übereinstimmung hinsichtlich Fp, UV- und NMR-Spektrum.

[15] R. U. Lemieux u. G. Huber, Canad. J. Chem. 31, 1040 (1953).

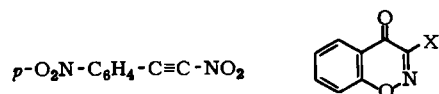
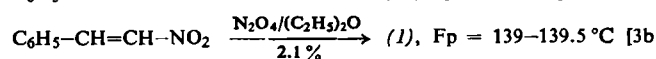
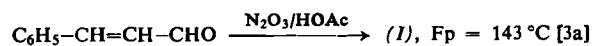
[16] Struktur (15) läßt sich bereits anhand der NMR-Daten [9b] – 2*H*-Singulett für die Methylen-Protonen eines Enoläthers – widerlegen. Sie stimmen bis auf ein Signal [Singulett bei $\tau = 2.95$ gegenüber $\tau = 3.52$ für H-3 in (12)] mit den für Diacetylkojisäure erhaltenen überein.

[17] Anmerkung bei der Korrektur (17. 11. 1969): Die Bildung von Diacetylkojisäure wurde unabhängig von uns auch von G. J. Chittenden (persönliche Mitteilung, Carbohydrate Res., im Druck) gefunden.

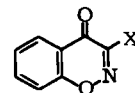
3-Nitro-2-azachromon (4*H*-1,2-Benzoxazin-4-on): Struktur des vermeintlichen *p*-Nitrophenyl-nitroacetyls^[1]

Von H. G. Viehe, V. Jäger und F. Compennolle^[*]

Nach Erscheinen unserer Mitteilung über die Synthese des ersten Nitroacetyls^[1] erfuhren wir^[2], daß 1903 Wieland und 1960 Novikov *et al.* eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (1)^[3] aufgrund von Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung für *p*-Nitrophenyl-nitroacetylen (2) hielten. Wir können die Bildung von (1) bestätigen; seine chemischen und physikalischen Eigenschaften lassen sich aber nur mit der Struktur des 3-Nitro-2-aza-chromons (3a) vereinbaren.



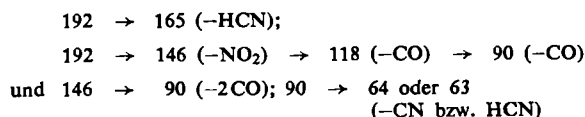
(2)



(3a), X = NO₂; (3b), X = Cl

Ein Festpunkt von etwa 140 °C, ohne Zersetzung der Substanz, ist nach unseren Erfahrungen mit Nitroacetylenen für die Verbindung (2) nicht denkbar. Das NMR-Spektrum von (1) zeigt vier benachbarte aromatische Protonen und weist zusammen mit den analytischen Daten auf einen anellierten Heterocyclus hin.

(1) hat im IR-Spektrum entsprechend der Formulierung (3a) starke CO- und NO₂-Absorptionsbanden bei 1676^[4] bzw. 1550 und 1352 cm^{-1} und weitere starke Banden bei 1613, 1565, 1460, 1040, 813 und 771 cm^{-1} , jedoch nicht die für Nitroacetylene charakteristische, starke $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption^[1]. Im UV-Spektrum von (1) in Methanol liegen Maxima bei 242 nm ($\log \epsilon = 3.90$), 256.5 (3.83 Schulter) und 321.5 (376). Im Massenspektrum treten Fragmente bei $m/e = 192$, 165, 146, 120, 118, 92, 90 (Basispitze), 64, 63 auf. Die Lage der metastabilen Spitzen sichert folgende Abbauege:



Die Umsetzung von (1) mit Carbonylreagentien führt nicht zu entsprechenden Derivaten; mit Phenylhydrazin in Äthanol und wenig Essigsäure wird Äthylsalicylat erhalten. Der alkalische Abbau mit 2 N KOH bei Raumtemperatur liefert Salicylsäure. Während (1) weder mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte noch mit 20-proz. wäßriger H₂SO₄ in THF unter Rückfluß reagiert, bildet sich mit 90-proz. H₂SO₄ bei 100 °C Indoxazen-3-carbonsäure^[6].

Verdünnte alkoholische Salzsäure in THF ersetzt bei Raumtemperatur die Nitrogruppe von (1) durch Chlor. Dies entspricht einer nucleophilen Substitution und zeigt die Verwandtschaft mit Nitrolsäuren R-C(NO₂)=NOH, die mit konzentrierter HCl in Hydroxamsäurechloride übergehen^[7].

Diese Ergebnisse lassen für (1) und das Chlorderivat nur die Formulierung als 3-substituierte 2-Azachromone (3a) bzw. (3b) zu, was durch das Massenspektrum von (3b) bestätigt wird. Die als *p*-Nitrophenyl-nitroacetylen bezeichnete Verbindung C₈H₄N₂O₄ (1) ist folglich als Derivat der kaum bekannten 2-Azachromone (4*H*-1,2-Benzoxazin-4-one)^[8] aufzufassen.

Eingegangen am 17. September 1969 [Z 92]

[*] Prof. Dr. H. G. Viehe und Dipl.-Chem. V. Jäger
Union Carbide European Research Associates S.A.
Bruxelles 18 (Belgien)

Neue Adresse: Laboratoire de Chimie Organique
Université de Louvain
Naamsestraat 96, Leuven (Belgien)

Dr. F. Compernelle
Rega-Instituut
Minderbroedersstraat 10, Leuven (Belgien)

[1] Heterosubstituierte Acetylene, 24. Mitteilung, und Nitroacetylene, 2. Mitteilung. — Als 1. Mitteilung soll gelten: V. Jäger u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81, 259 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 273 (1969).

[2] Z. Eckstein, persönliche Mitteilung.

[3] a) H. Wieland, *Liebigs Ann. Chem.* 328, 216 (1903); b) S. S. Novikov, V. M. Belikov, V. F. Dem'yanenko u. L. V. Lapshina, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim.* 1960, 1295; *Chem. Abstr.* 55, 423d (1961).

[4] Die CO-Absorption im Chromon liegt bei 1665, in 2,3-Dihalogenchromonen [5] bei 1668–1675 cm⁻¹. Doz. Dr. H. Hofmann (Erlangen) danken wir für die Überlassung von Chromon-Spektren.

[5] M. LeCorre, *Ann. Chimie* [14] 3, 193 (1968).

[6] H. Lindemann u. H. Cissé, *J. prakt. Chem.* [2] 122, 232 (1929).

[7] C. Grundmann, *Fortschr. chem. Forsch.* 7, 69 (1966), und persönliche Mitteilung.

[8] G. Bishop u. O. L. Brady, *J. chem. Soc. (London)* 1926, 810; E. Ziegler u. E. Nölken, *Mh. Chem.* 92, 1062 (1962).

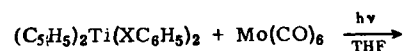
Titan-Molybdän-Komplexe mit Chalkogen-Brückenliganden

Von H. Köpf und K. H. Rühllein^[*]

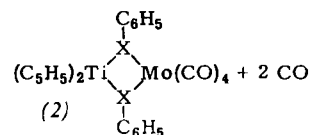
Kürzlich gelang die Darstellung zwei- und dreikerniger, über ein Schwefel-Brückenatom verknüpfter Germanium(oder Zinn)-Chrom-Komplexe durch direkte Einführung von Organometallsulfiden als CO-substituierende Liganden in Hexacarbonylchrom^[1].

Wir haben dieses Syntheseprinzip auf Organotitanchalkogenide übertragen und die potentiell zweizähligen Liganden Bis(phenylchalkogeno)bis(cyclopentadienyl)titan(IV) (1a) (X = S)^[2] und (1b) (X = Se)^[3] mit äquimolaren Mengen Hexacarbonylmolybdän in Tetrahydrofuran unter UV-Strahlung^[4] 3 Std. bei Raumtemperatur umgesetzt.

Dabei entstehen die zweifach verbrückten zweikernigen Komplexe (2a) bzw. (2b), die sich aus den bei vermindertem Druck eingeeengten dunklen Reaktionslösungen als blauschwarze, in organischen Lösungsmitteln lösliche, luft- und solvolyseempfindliche, bei Luftausschluß jedoch bis 200 °C thermisch stabile Kristalle isolieren lassen. Das entbundene

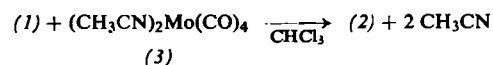


(1)



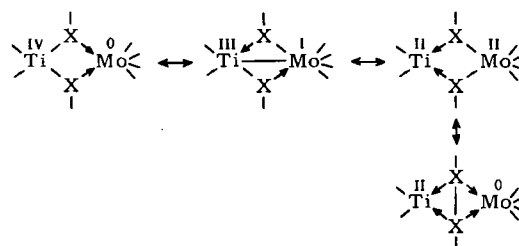
X = S, Se

Kohlenmonoxid wurde volumetrisch bestimmt. Besonders glatt verläuft die Bildung der Komplexe (2) aus Bis(acetonitril)tetracarbonylmolybdän(0)^[5] (3) in Chloroform ohne Bestrahlung:



Die IR-Spektren von (2) zeigen vier CO-Valenzschwingungen für das Carbonylgerüst der Symmetrie C_{2v} neben charakteristischen π-C₅H₅- und C₆H₅-Banden. Die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molekulargewichte sind mit der formulierten monomeren *cis*-Struktur (2) in Einklang.

In den diamagnetischen Verbindungen (2) sind die Oxidationszustände der beteiligten Metalle nicht mehr eindeutig festgelegt. Mehrere Grenzformen können am Grundzustand beteiligt sein (nicht-bindende Elektronenpaare und endständige Liganden sind weggelassen):



Tatsächlich weisen die τC₅H₅-Werte der ¹H-NMR-Spektren auf eine im Vergleich zu (1) beträchtlich vergrößerte Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen in den Komplexen (2) hin. Dies ist in Widerspruch zu der bei einer zusätzlichen Donorfunktion der Chalkogenatome X gegenüber Molybdän zu erwartenden Verringerung der Elektronendichte am Titan^[6], läßt sich aber durch eine Elektronenrückgabe von Molybdän und/oder einem Chalkogenid-Dichalkogenid-Redoxsystem in das unbesetzte ψ₀-Orbital am Ti^{IV} leicht verstehen^[7]. Die erhöhte Elektronenbeweglichkeit im TiX₂Mo-Ring geht auch aus der bathochromen Verschiebung der sichtbaren Absorption von rotviolett (539 nm; in Chloroform) bei (1a) nach blau (zusätzlich 618 nm) bei (2a) hervor.

Diphenoxo-bis(cyclopentadienyl)titan(IV) (1c) (X = O)^[9] reagiert mit Hexacarbonylmolybdän oder (3) unter analogen Bedingungen nicht zu (2c), sondern unter Abspaltung von zwei weiteren CO-Gruppen zum gelben, relativ stabilen dreikernigen Tetrasubstitutionsprodukt *cis*-[(C₅H₅)₂Ti(OC₆H₅)₂]₂Mo(CO)₂ (4). Die *cis*-Struktur von (4) (Symmetrie C₂) folgt aus dem Auftreten zweier IR-Frequenzen im Carbonyl-Bereich und zweier intensitätsgleicher ¹H-NMR-Signale, die sich zwei Paaren von C₅H₅-Gruppen in unterschiedlicher Umgebung zuordnen lassen. Der gegenüber (1c) unveränderten hellroten Farbe der Lösungen sowie der Lage der τC₅H₅-Werte von (4) ist zu entnehmen, daß Mesomerie in diesem Fall ohne Bedeutung ist. Die mesomere Beeinflussung des Grundzustands nimmt also von O zu Se hin zu, wobei offenbar der Grenzstruktur mit Diphenyldichalkogenid-Brücke besonderes Gewicht zukommt.

Di-μ-phenylthio-bis(cyclopentadienyl)titan-tetracarbonylmolybdän (2a):

Unter Stickstoff und bei Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 396 mg (1 mmol) (1a) in 20 ml Chloroform innerhalb 30 min unter Rühren zu einer Suspension von