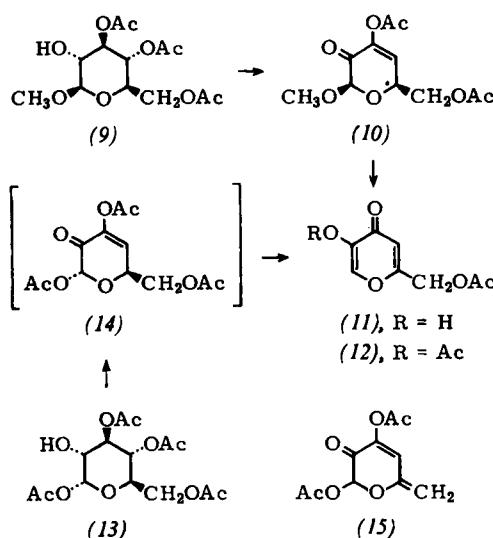


deten 2-Keto-Verbindung zu 4-Acetoxy-2(S)-acetoxyethyl-6(R)-methoxy-5,6-dihydro-2H-pyran-5-on (10),  $F_p = 139$  bis  $142^\circ\text{C}$ , mit 47-proz. Ausbeute, das beim Lösen in Trifluoressigsäure spontan in Monoacetylkojisäure (11)<sup>[14]</sup>,  $F_p = 135\text{--}136^\circ\text{C}$ , Ausbeute 82 %, übergeht.



Das bei der Oxidation von 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (13)<sup>[15]</sup> 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  $\gamma$ -Pyron-Systems. Es entsteht Di-acetyl-kojisäure (12)<sup>[14]</sup>, in 74-proz. Ausbeute isolierbar. Entsprechend dürfte das von Perlin *et al.*<sup>[19b]</sup> durch DMSO-SO<sub>3</sub>-Oxidation von (13) erhaltene, als konjugiertes 3,5-Dienon (15) angesprochene Produkt richtiger als (12) zu formulieren sein<sup>[16, 17]</sup>.

**4-Benzoyloxy-6(R)-benzoyloxymethyl-2(S)-methoxy-5,6-dihydro-2H-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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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;  $\text{Fp} = 127\text{--}128^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

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,  
D-galaktopyranosid angesprochen: das teilwe-

[5] O. Gabriel, Carbohydr. Res. 6, 319 (1968).  
 [6] Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF<sub>254</sub> (E. Merck AG., Darmstadt) mit Benzol-Isopropanol (50 : 1) als Laufmittel. Sichtbarmachung durch Joddampf oder Ansprühen mit 2-proz.

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

[8] K. E. Pfitzner 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; b) *H. Shibata, I. Takeshita, N. Kurihara u. M. Nakajima*, Agric. biol. Chem. Japan 32, 1006 (1968); c) *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).

Pat. 625114 (1963); Chem. Abstr. 60, 10651 (1964).

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

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

[15] R. S. Lenz und G. S. Hauer, Canad. J. Chem., 51, 1849 (1973).

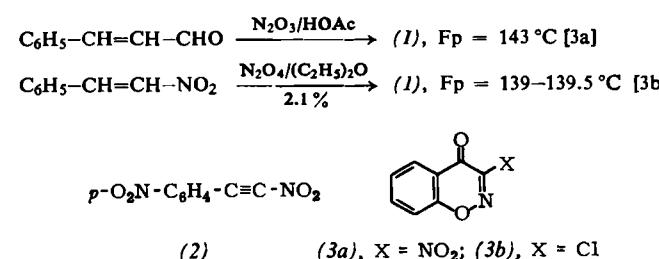
[16] Struktur (15) läßt sich bereits anhand der NMR-Daten [9b] — 2H-Singulett für die Methylen-Protonen eines Eläthers — widerlegen. Sie stimmen bis auf ein Signal [Singulett bei  $\tau = 2.95$  gegenüber  $\tau = 3.52$  für H-3 in (12)] mit den für Diacetyl-kojisäure-gekohlteten über ein.

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

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

Von H. G. Viehe, V. Jäger und E. Campernelle<sup>(\*)</sup>

Nach Erscheinen unserer Mitteilung über die Synthese des ersten Nitroacetylenes<sup>[1]</sup> erfuhren wir<sup>[2]</sup>, daß 1903 *Wieland* und 1960 *Novikov* et al. eine Verbindung  $C_8H_4N_2O_4$  (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.



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 NO<sub>2</sub>-Absorptionsbanden bei 1676<sup>[4]</sup> bzw. 1550 und 1352 cm<sup>-1</sup> und weitere starke Banden bei 1613, 1565, 1460, 1040, 813 und 771 cm<sup>-1</sup>, jedoch nicht die für Nitroacetylene charakteristische, starke C≡C-Absorption<sup>[11]</sup>. 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 (Basisspitze), 64, 63 auf. Die Lage der metastabilen Spitzen sichert folgende Abbaewege:

192  $\Rightarrow$  165 (=HCN):

$$192 \rightarrow 165 (-\text{HCl}),$$

$$192 \rightarrow 146 (-\text{NO}_2) \rightarrow 118 (-\text{CO}) \rightarrow 90 (-\text{CO})$$

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in THF unter Rückfluß reagiert, bildet sich mit 90-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100 °C Indoxazin-3-carbonsäure<sup>[6]</sup>.

Verdünnung alkoholische Salzsäure in THF ersetzt bei Raumtemperatur die Nitrogruppe von (1) durch Chlor. Dies entspricht einer nucleophilen Substitution und zeigt die Verwandtschaft mit Nitrosläuren R—C(NO<sub>2</sub>)=NOH, die mit konzentrierter HCl in Hydroxamsäurechloride übergehen<sup>[7]</sup>.

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 C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) ist folglich als Derivat der kaum bekannten 2-Azachromone (4H-1,2-Benzoxazin-4-one)<sup>[8]</sup> 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. Compernolle  
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<sup>-1</sup>. 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).

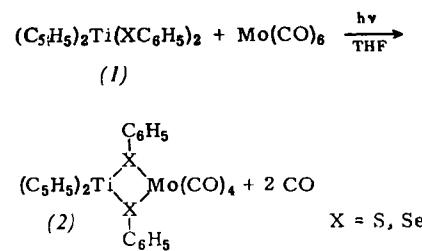
## Titan-Molybdän-Komplexe mit Chalkogen-Brückenliganden

Von H. Köpf und K. H. Räthlein [\*]

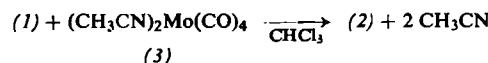
Kürzlich gelang die Darstellung zwei- und dreikerniger, über ein Schwefel-Brückenatom verknüpfter Germanium(oder Zinn)-Chrom-Komplexe durch direkte Einführung von Organometallsulfiden als CO-substituierende Liganden in Hexacarbonylchrom<sup>[1]</sup>.

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

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

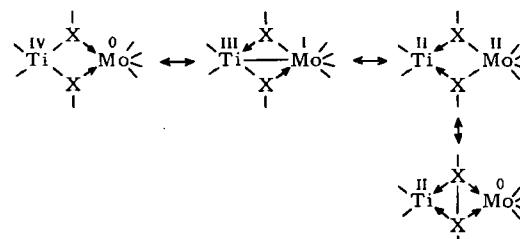


Kohlenmonoxid wurde volumetrisch bestimmt. Besonders glatt verläuft die Bildung der Komplexe (2) aus Bis(acetonitril)tetra carbonylmolybdän(0)<sup>[5]</sup> (3) in Chloroform ohne Bestrahlung:



Die IR-Spektren von (2) zeigen vier CO-Valenzschwingungen für das Carbonylgerüst der Symmetrie C<sub>2v</sub> neben charakteristischen π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-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 τC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Werte der <sup>1</sup>H-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<sup>[6]</sup>, lässt sich aber durch eine Elektronenrückgabe von Molybdän und/oder einem Chalkogenid-Dichalkogenid-Redoxsystem in das unbesetzte ϕ<sub>0</sub>-Orbital am Ti<sup>IV</sup> leicht verstehen<sup>[7]</sup>. Die erhöhte Elektronenbeweglichkeit im Ti<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Mo-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(rv) (1c) (X = O)<sup>[9]</sup> 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-[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> (4). Die cis-Struktur von (4) (Symmetrie C<sub>2</sub>) folgt aus dem Auftreten zweier IR-Frequenzen im Carbonyl-Bereich und zweier intensitätsgleicher <sup>1</sup>H-NMR-Signale, die sich zwei Paaren von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen in unterschiedlicher Umgebung zuordnen lassen. Der gegenüber (1c) unveränderten hellroten Farbe der Lösungen sowie der Lage der τC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-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-tetracarbonyl-molybdän (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