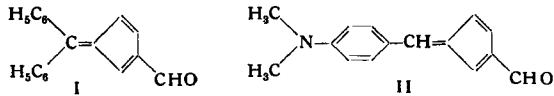


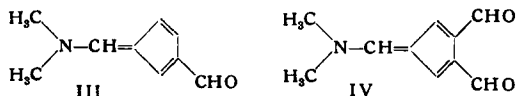
Fulven-Aldehyde

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. K.-H. VÖPEL
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

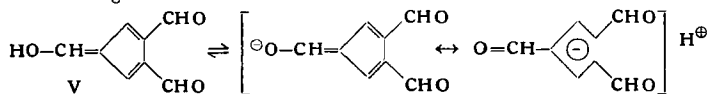
Durch Umsetzung von Fulvenen mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid erhält man in guten Ausbeuten Fulven-aldehyde, von denen bisher kein Vertreter bekannt war. Wir stellten so die Aldehyde I (rote Prismen, Fp 139 °C) und II (rote Kristalle, Fp 112 °C) aus den entsprechenden Fulvenen dar.



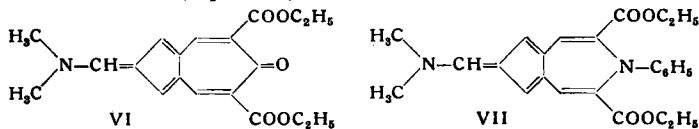
Auch das Cyclopentadien selbst reagiert überraschenderweise mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid unter Bildung definiert Produkte. Dabei entstehen bei -10 °C der 6-Dimethylamino-fulven-3-aldehyd III (gelbe Prismen, Fp 82-83 °C) und bei Zimmertemperatur der 6-Dimethylamino-fulven-3.4-dialdehyd IV



(gelbliche Nadeln, Fp 142 °C), beide in Ausbeuten um 90 % der Theorie. Der Aldehyd III gleicht in seinen chemischen Eigenschaften dem ihm isomeren p-Dimethylamino-benzaldehyd. Der Dialdehyd IV spaltet beim Erhitzen in Gegenwart von Alkali Dimethylamin ab und geht in den 6-Hydroxy-fulven-3.4-dialdehyd V (gelbliche Nadeln, Fp 140-141 °C) über. Dieser stellt eine in hohem Maße mesomerie-stabilisierte, vinyloge Carbonsäure dar und reagiert stark sauer.



Der Dialdehyd IV läßt sich leicht analog dem o-Phthal-dialdehyd¹⁾ z.B. mit Aceton-dicarbon säureester oder mit N-Phenyl-imino-diessigsäure-ester zu den bislang unbekanntem „chinoiden“ Azulen-Derivaten VI (orange Kristalle, Fp 169-170 °C) und VII (gelbe Blättchen, Fp 148 °C) kondensieren.



Über weitere Reaktionen der Fulven-aldehyde sowie über Synthesen neuartiger bicyclischer Systeme mit Hilfe der beschriebenen Verbindungen werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Eingegangen am 22. April 1959 [Z 840]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ J. Thiele u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 369, 287 [1909]; K. Dimroth u. H. Freyschlag, Chem. Ber. 90, 1628 [1957].

Über Doppelfluoride von Nickel und Kobalt

Von Prof. Dr.-Ing. W. RÜDORFF, Dr. rer. nat. J. KÄNDLER, Dipl.-Chem. G. LINCKE und Dipl.-Chem. D. BABEL
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei Untersuchungen über das magnetische Verhalten der Ionen von Übergangselementen in Doppelfluoriden vom Typ Me¹Me²IF₄ und Me²Me¹IF₄ wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen

NaNiF ₃	rhomb.	a = 5,36 ₀ b = 5,52 ₂ c = 7,70 ₃	K ₂ CoF ₄	tetrag.	a = 4,07 ₄ c = 13,08
NaCoF ₃	rhomb.	a = 5,42 ₀ b = 5,60 ₃ c = 7,79 ₃	Rb ₂ NiF ₄	tetrag.	a = 4,08 ₇ b = 13,71
KNiF ₃	kub.	a = 4,00 ₉	Rb ₂ CoF ₄	tetrag.	a = 4,13 ₅ c = 13,67
KCoF ₃	kub.	a = 4,06 ₃	Tl ₂ NiF ₄	tetrag.	a = 4,05 ₁ c = 14,22
(NH ₄)NiF ₃ pseudokub.		a = 8,15	Tl ₂ CoF ₄	tetrag.	a = 4,10 c = 14,1
(NH ₄)CoF ₃	kub.	a = 4,12 ₉	(NH ₄) ₂ NiF ₄	tetrag.	a = 4,08 c = 13,78
RbCoF ₃	kub.	a = 4,06 ₃			
TlCoF ₃	kub.	a = 4,13 ₉			

Tabelle 1.
Gitterkonstanten von Nickel- und Kobaltdoppelfluoriden in A

dungen durch Zusammenschmelzen bzw. Sintern von Me¹IF₂ und Me¹F im HF- bzw. N₂-Strom oder im Vakuum dargestellt und ihre Strukturen bestimmt.

Die Verbindungen Me¹Me²IF₃ kristallisieren sämtlich im Perowskit-Gitter. Bei den Natrium-Verbindungen ist wegen des kleinen Ionenradius von Na⁺ die einfache Perowskit-Zelle monoklin deformiert. Zur Beschreibung der Struktur wurde eine rhombische, vier Formeleinheiten enthaltende Zelle gewählt. Die Auslöschungen weisen auf die Raumgruppen D_{2h}¹⁶-Pbnm oder C_{2v}²-Pbn hin, in denen auch GdFeO₃ kristallisiert¹⁾. Dieselbe rhombische Struktur besitzen NaZnF₃ (a = 5,40₀ Å, b = 5,56₀ Å, c = 7,75₆ Å) und NaMgF₃ (a = 5,35₀ Å, b = 5,47₄ Å, c = 7,65₂ Å), die bisher tetragonal beschrieben wurden^{2,3)}.

Die Verbindungen Me²Me¹IF₄ kristallisieren im K₂NiF₄-Typ. Na₂NiF₄ und Na₂CoF₄ konnten nicht erhalten werden. Da auch Na₂ZnF₄³⁾ und Na₂MgF₄ nicht existieren, treten die 2:1-Verbindungen anscheinend dann nicht auf, wenn die 1:1-Verbindung rhombisch deformiert ist, d. h. das Auftreten des K₂NiF₄-Typs ist in ähnlicher Weise an einen „Toleranzfaktor“ gebunden, wie die kubische Perowskit-Struktur.

Eingegangen am 14. September 1959 [Z 832]

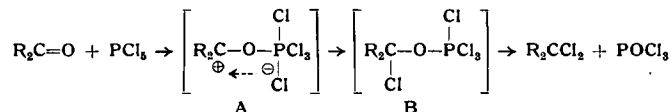
¹⁾ S. Geller u. E. A. Wood, Acta Crystallogr. 9, 563 [1956]. —
²⁾ W. L. W. Ludekens u. A. I. E. Weich, ebenda 5, 841 [1952]. —
³⁾ O. Schmitz-Dumont u. H. Bornfeld, Z. anorg. allg. Chem. 287, 120 [1956].

Zum Mechanismus der Umsetzung von Carbonyl-Verbindungen mit Phosphor(V)-chlorid

Von Prof. Dr. W. THEILACKER
und Dipl.-Chem. F. BÖLSING

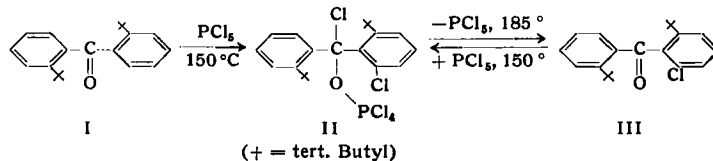
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann¹⁾ haben für die Umsetzung von Carbonyl-Verbindungen mit Phosphor(V)-halogeniden folgenden Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



Bei einem sterisch behinderten Benzophenon, das kein geminales Dichlorid liefert, konnten wir ein Zwischenprodukt dieser Reaktion erhalten.

Aus 2.2'-Di-tert.butyl-benzophenon (I) und überschüssigem Phosphor(V)-chlorid erhält man bei 150 bis 155 °C eine gelbe Substanz der Zusammensetzung C₂₁H₂₅OPCl₅. Diese ist eine PCl₅-Verbindung (II) des 2.2'-Di-tert.butyl-6-chlor-benzophenons (III), das in einer anomalen Substitutionsreaktion entsteht. II zersetzt sich bei 185 °C unter Abspaltung von Phosphor(V)-chlorid und Bildung von III, das mit PCl₅ bei 150 °C wieder II liefert. Nach dem Verfahren von O. Dimroth und C. Bamberger²⁾



kann II aus den Komponenten in Methylenchlorid nicht dargestellt werden, so daß keine Molekülverbindung vorliegt. Für eine Verbindung vom Typ B spricht, daß bei der Hydrolyse von II neben 5 Äquivalenten HCl eine nicht kristallisierende phosphorhaltige Verbindung entsteht.

Die Reaktion bleibt wohl aus sterischen Gründen bei der Zwischenverbindung stehen; man kann am Stuart-Briegleb-Modell zeigen, daß am mittleren Kohlenstoff-Atom zwei Chlor-Atome keinen Platz haben, während ein Chlor- und ein Sauerstoff-Atom gerade noch unterzubringen sind. Für diese Annahme spricht auch, daß 2.2'-Dimethyl-benzophenon (IV) mit PCl₅ bei 100 bis 110 °C in guter Ausbeute das geminale Dichlorid (bei höheren Temperaturen unter HCl-Abspaltung Harze) liefert, während Dimesitylketon (V) und 2-Methyl-2'-tert.butyl-benzophenon (VI) nicht reagieren

