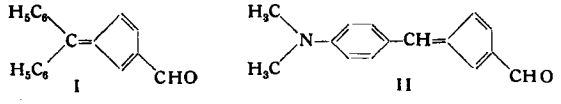
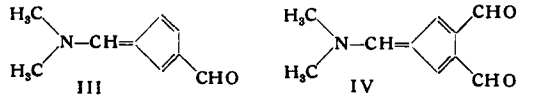
Fulven-Aldehyde

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

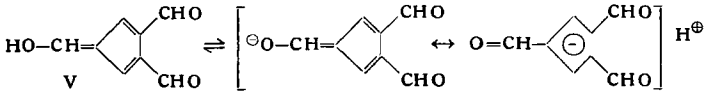
Durch Umsetzung von Fulvenen mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid erhält man in guten Ausbeuten Fulven-aldehyde, von denen bisher kein Vertreter bekannt war. Wir stellten so die Aldehyde I (rote Prismen, Fp 139 °C) und II (rote Kristalle, Fp 112 °C) aus den entsprechenden Fulvenen dar.



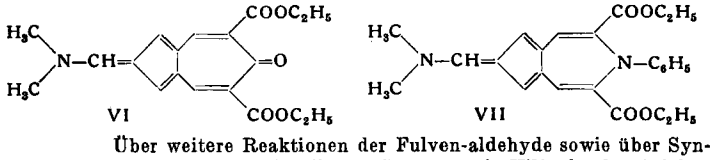
Auch das Cyclopentadien selbst reagiert überraschenderweise mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid unter Bildung definierter Produkte. Dabei entstehen bei −10 °C der 6-Dimethylamino-fulven-3-aldehyd III (gelbe Prismen, Fp 82–83 °C) und bei Zimmertemperatur der 6-Dimethylamino-fulven-3.4-dialdehyd 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-dialdehyd[1] z.B. mit Aceton-dicarbonsäureester oder mit N-Phenyl-iminodiessigsäure-ester zu den bislang unbekannten „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 $Me^{I}Me^{II}F_3$ und $Me_2^{I}Me^{II}F_4$ wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen durch Zusammenschmelzen bzw. Sintern von $Me^{II}F_2$ und $Me^{I}F$ im HF- bzw. N_2-Strom oder im Vakuum dargestellt und ihre Strukturen bestimmt.

		$a = 5{,}36_0$	K_2CoF_4	tetrag.	$a = 4{,}07_4$
$NaNiF_3$	rhomb.	$b = 5{,}52_5$			$c = 13{,}08$
		$c = 7{,}70_5$			
		$a = 5{,}42_0$	Rb_2NiF_4	tetrag.	$a = 4{,}08_7$
$NaCoF_3$	rhomb.	$b = 5{,}60_3$			$b = 13{,}71$
		$c = 7{,}79_3$	Rb_2CoF_4	tetrag.	$a = 4{,}13_5$
					$c = 13{,}67$
$KNiF_3$	kub.	$a = 4{,}00_9$	Tl_2NiF_4	tetrag.	$a = 4{,}05_1$
$KCoF_3$	kub.	$a = 4{,}06_2$			$c = 14{,}22$
$(NH_4)NiF_3$	pseudokub.	$a = 8{,}15$	Tl_2CoF_4	tetrag.	$a = 4{,}10$
					$c = 14{,}1$
$(NH_4)CoF_3$	kub.	$a = 4{,}12_9$	$(NH_4)_2NiF_4$	tetrag.	$a = 4{,}08$
$RbCoF_3$	kub.	$a = 4{,}06_2$			$c = 13{,}78$
$TlCoF_3$	kub.	$a = 4{,}13_8$			

Tabelle 1.
Gitterkonstanten von Nickel- und Kobaltdoppelfluoriden in Å

Die Verbindungen $Me^{I}Me^{II}F_3$ 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}^{9}-Pbn hin, in denen auch $GdFeO_3$ kristallisiert[1]). Dieselbe rhombische Struktur besitzen $NaZnF_3$ ($a = 5{,}40_0$ Å, $b = 5{,}56_9$ Å, $c = 7{,}75_6$ Å) und $NaMgF_3$ ($a = 5{,}35_0$ Å, $b = 5{,}47_4$ Å, $c = 7{,}65_2$ Å), die bisher tetragonal beschrieben wurden[2,3]).

Die Verbindungen $Me_2^{I}Me^{II}F_4$ kristallisieren im K_2NiF_4-Typ. Na_2NiF_4 und Na_2CoF_4 konnten nicht erhalten werden. Da auch Na_2ZnF_4[3]) und Na_2MgF_4 nicht existieren, treten die 2:1-Verbindungen anscheinend dann nicht auf, wenn die 1:1-Verbindung rhombisch deformiert ist, d. h. das Auftreten des K_2NiF_4-Typs ist in ähnlicher Weise an einen „Toleranzfaktor" gebunden, wie die kubische Perowskit-Struktur.

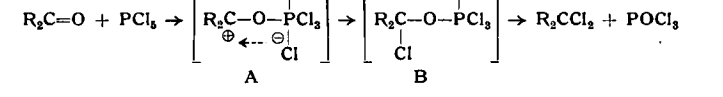
Eingegangen am 14. September 1959 [Z 832]

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

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

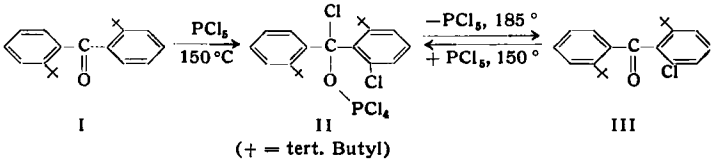
Von Prof. Dr. W. THEILACKER und Dipl.-Chem. F. BÖLSING
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

L. Horner, H. Oediger und *H. Hoffmann*[1]) 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.

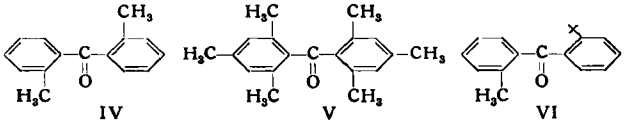
Aus 2.2'-Di-tert.butyl-benzophenon (I) und überschüssigem Phosphor(V)-chlorid erhält man bei 150 bis 155 °C eine gelbe Substanz der Zusammensetzung $C_{21}H_{25}OPCl_6$. Diese ist eine PCl_5-Verbindung (II) des 2.2'-Di-tert.butyl-6-chlor-benzophenons (III), das in einer anomalen Substitutionsreaktion entsteht. II zersetzt sich bei 185 °C unter Abspaltung von Phosphor(V)-chlorid und Bildung von III, das mit PCl_5 bei 150 °C wieder II liefert. Nach dem Verfahren von *O. Dimroth* und *C. Bamberger*[2])



(+ = tert. Butyl)

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 PCl_5 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



Hafner, K., Artikel, Angew. Chem. 71, Jahrgang 1959, Wiley, Urheberrechtlich geschützt