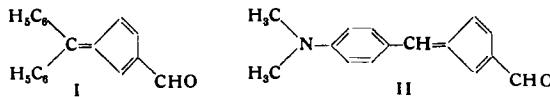


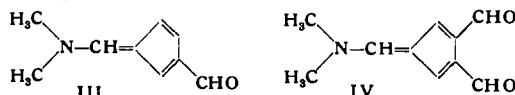
Fulven-Aldehyde

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

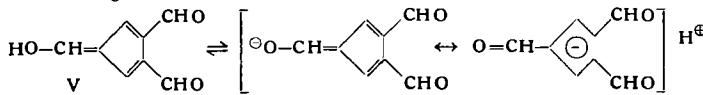
Durch Umsetzung von Fulvenen mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid erhält man in guten Ausbeuten Fulven-aldehyde, von denen bisher kein Vertreter bekannt war. Wir stellten so die Aldehyde I (rote Prismen, Fp 139 °C) und II (rote Kristalle, Fp 112 °C) aus den entsprechenden Fulvenen dar.



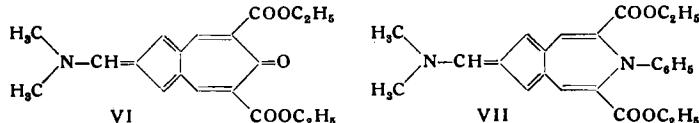
Auch das Cyclopentadien selbst reagiert überraschenderweise mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid unter Bildung definierter Produkte. Dabei entstehen bei -10 °C der 6-Dimethylamino-fulven-3-aldehyd III (gelbe Prismen, Fp 82–83 °C) und bei Zimmertemperatur der 6-Dimethylamino-fulven-3,4-dialdehyd 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<sup>1)</sup> z.B. mit Aceton-dicarbonsäureester oder mit N-Phenyl-imino-diessigsäure-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.

<sup>1)</sup> 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  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$  und  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$  wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbin-

		$\text{K}_2\text{CoF}_4$	tetrag.	$\text{a} = 4,07_4$
$\text{NaNiF}_3$	rhomb.	$\text{a} = 5,36_0$ $\text{b} = 5,52_5$ $\text{c} = 7,70_5$		$\text{c} = 13,08$
$\text{NaCoF}_3$	rhomb.	$\text{a} = 5,42_0$ $\text{b} = 5,60_3$ $\text{c} = 7,79_3$	$\text{Rb}_2\text{NiF}_4$ $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$	$\text{a} = 4,08_0$ $\text{b} = 13,71$ $\text{c} = 13,67$
$\text{KNiF}_3$	kub.	$\text{a} = 4,00_0$	$\text{Ti}_2\text{NiF}_4$	$\text{a} = 4,05_1$
$\text{KCoF}_3$	kub.	$\text{a} = 4,06_2$		$\text{c} = 14,22$
$(\text{NH}_4)\text{NiF}_3$ pseudokub.	a = 8,15		$\text{Ti}_2\text{CoF}_4$	$\text{a} = 4,10$ $\text{c} = 14,1$
$(\text{NH}_4)\text{CoF}_3$	kub.	$\text{a} = 4,12_0$	$(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$	$\text{a} = 4,08$
$\text{RbCoF}_3$	kub.	$\text{a} = 4,06_2$		$\text{c} = 13,78$
$\text{TiCoF}_3$	kub.	$\text{a} = 4,13_8$		

Tabelle 1.

Gitterkonstanten von Nickel- und Kobaldoppelfluoriden in Å

dungen durch Zusammenschmelzen bzw. Sintern von  $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2$  und  $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}$  im HF- bzw.  $\text{N}_2$ -Strom oder im Vakuum dargestellt und ihre Strukturen bestimmt.

Die Verbindungen  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_3$  kristallisieren sämtlich im Perowskit-Gitter. Bei den Natrium-Verbindungen ist wegen des kleinen Ionenradius von  $\text{Na}^+$  die einfache Perowskit-Zelle monoklin deformiert. Zur Beschreibung der Struktur wurde eine rhombische, vier Formeleinheiten enthaltende Zelle gewählt. Die Auslöschen gen weisen auf die Raumgruppen  $D_{2h}^{16}\text{-Pbnm}$  oder  $C_{\text{nv}}^9\text{-Pbn}$  hin, in denen auch  $\text{GdFeO}_3$  kristallisiert<sup>1)</sup>. Dieselbe rhombische Struktur besitzen  $\text{NaZnF}_3$  ( $\text{a} = 5,40_0$  Å,  $\text{b} = 5,56_0$  Å,  $\text{c} = 7,75_8$  Å) und  $\text{NaMgF}_3$  ( $\text{a} = 5,35_0$  Å,  $\text{b} = 5,47_4$  Å,  $\text{c} = 7,65_8$  Å), die bisher tetragonale beschrieben wurden<sup>2,3)</sup>.

Die Verbindungen  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$  kristallisieren im  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ.  $\text{Na}_2\text{NiF}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CoF}_4$  konnten nicht erhalten werden. Da auch  $\text{Na}_2\text{ZnF}_4$ <sup>3)</sup> und  $\text{Na}_2\text{MgF}_4$  nicht existieren, treten die 2:1-Verbindungen anscheinend dann nicht auf, wenn die 1:1-Verbindung rhombisch deformiert ist, d. h. das Auftreten des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs ist in ähnlicher Weise an einen „Toleranzfaktor“ gebunden, wie die kubische Perowskit-Struktur.

Eingegangen am 14. September 1959 [Z 832]

<sup>1)</sup> S. Geller u. E. A. Wood, Acta Chrystallogr. 9, 563 [1956]. —

<sup>2)</sup> W. L. W. Ludekens u. A. I. E. Welch, ebenda 5, 841 [1952]. —

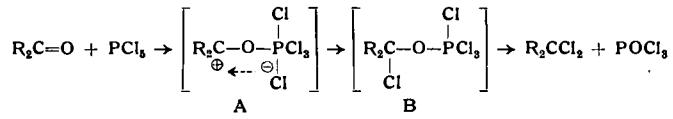
<sup>3)</sup> O. Schmitz-Dumont u. H. Bornfeld, Z. anorg. allg. Chem. 287, 120 [1956].

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

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

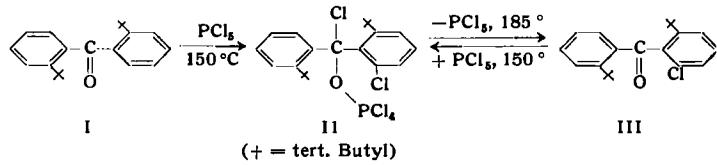
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
Hannover

L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann<sup>1)</sup> haben für die Umsetzung von Carbonyl-Verbindungen mit Phosphor(V)-halogeniden folgenden Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



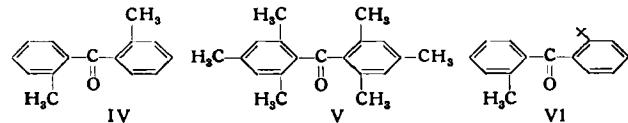
Bei einem sterisch behinderten Benzophenon, das kein geminales Dichlorid liefert, konnten wir ein Zwischenprodukt dieser Reaktion erhalten.

Aus 2,2'-Di-tert.butyl-benzophenon (I) und überreichsigem Phosphor(V)-chlorid erhält man bei 150 bis 155 °C eine gelbe Substanz der Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{OPCl}_4$ . Diese ist eine  $\text{PCl}_5$ -Verbindung (II) des 2,2'-Di-tert.butyl-6-chlor-benzophenons (III), das in einer anomalen Substitutionsreaktion entsteht. II zerersetzt sich bei 185 °C unter Abspaltung von Phosphor(V)-chlorid und Bildung von III, das mit  $\text{PCl}_5$  bei 150 °C wieder II liefert. Nach dem Verfahren von O. Dimroth und C. Bamberger<sup>2)</sup>



kann II aus den Komponenten in Methylenechlorid nicht dargestellt werden, so daß keine Molekülverbindung vorliegt. Für eine Verbindung vom Typ B spricht, daß bei der Hydrolyse von II neben 5 Äquivalenten  $\text{HCl}$  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  $\text{PCl}_5$  bei 100 bis 110 °C in guter Ausbeute das geminale Dichlorid (bei höheren Temperaturen unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung Harze) liefert, während Dimesitylketon (V) und 2-Methyl-2'-tert.butyl-benzophenon (VI) nicht reagieren



oder bei Steigerung der Temperatur unter HCl-Abspaltung Harze geben, aus denen keine kristallisierte Substanz zu erhalten war. Triphenylphosphin-dichlorid ist bei diesen Reaktionen weniger wirksam und erfordert höhere Reaktionstemperaturen, was mit den Erfahrungen von Horner, Oediger und Hoffmann<sup>1)</sup> im Einklang steht.

Eingegangen am 8. Oktober 1959 [Z 838]

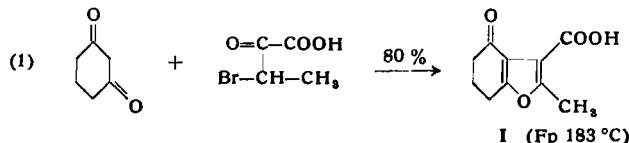
<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 626, 26 [1959]. — <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 438, 58 [1924].

### Synthese des Evodons

Von Prof. Dr. H. STETTER  
und cand. chem. R. LAUTERBACH

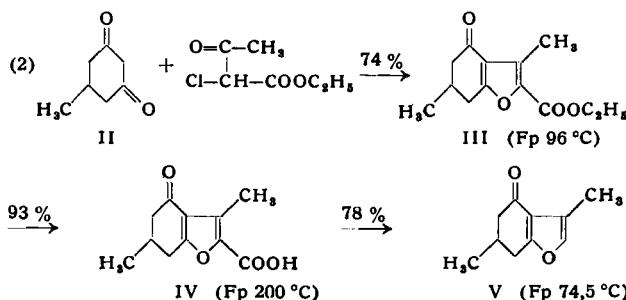
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die für Evodon<sup>1)</sup> aus *Evodia hortensis* Forst. ermittelte Konstitution V<sup>2)</sup> konnten wir durch Synthese bestätigen. In einer Modellreaktion wurde Dihydroresorcin mit  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -keto-buttersäure nach Gl. (1) kondensiert.



Die Konstitution von I wurde durch Überführung in 2-Methylcumaron-carbonsäure-(3)<sup>3)</sup> bewiesen. Kondensiert man Dihydro-

resorcin mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester, so erhält man analog 3-Methyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-carbonsäure-(2).



Zur Evodon-Synthese (Gl. (2)) wurde 1-Methyl-cyclohexan-dion-(3,5) (II) mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester kondensiert. Die Verseifung des Esters III führte zur Carbonsäure IV, die mit Cinchonidin in die optischen Antipoden gespalten wurde. Die Decarboxylierung der linksdrehenden Säure ergab das Keton V, das sich als identisch mit natürlichem Evodon erwies. Eine geringe Abweichung im Drehwert scheint dadurch bedingt, daß das natürliche Evodon nicht völlig frei von Begleitstoffen war.

Eingegangen am 9. Oktober 1959 [Z 839]

<sup>1)</sup> C. J. van Huisken, De Ing. Nederland.-Indie 8, VII, 89 [1941]. —

<sup>2)</sup> A. J. Birch u. R. W. Richards, Australian J. Chem. 9, 241 [1956]. —

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. E. Enders, Chem. Ber. 84, 247 [1951].

## Versammlungsberichte

### Internationaler Kongreß für Polarographie

24. bis 29. August 1959 in Cambridge (England)<sup>1)</sup>

Aus den Vorträgen:

#### Methodik und Apparatives

Der Festvortrag von J. Heyrovsky, Prag (wegen Erkrankung von seinem Sohn M. Heyrovsky vorgetragen), gab einen Überblick über die oscillographische Polarographie und speziell die von J. Heyrovsky und J. Forjeit entwickelte Methode der V-t-Kurven. An eine Hg-Tropfelektrode (unter Synchronisation auf einen bestimmten Ausschnitt des Tropfenlebens) oder eine Hg-Strahlelektrode wird ein konstanter Wechselstrom (50 Hz) angelegt, der die Elektrode in einem bestimmten Potentialbereich (etwa 0 bis -2 V) abwechselnd kathodisch und anodisch polarisiert. Beim Reduktions- bzw. Oxydationspotential von Depolarisatoren weist die mit der Zeit lineare Spannungsänderung in ihrer Potentiallage für den Stoff charakteristische Haltezeiten auf, deren Länge konzentrationsproportional ist. Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit lassen sich durch Aufnahme der abgeleiteten Kurven ( $dV/dt$  gegen V bzw. t) noch bedeutend steigern. Anstelle der Haltezeiten erhält man so besser auswertbare, konzentrationsproportionale Einschnitte in einer Ellipse bzw. scharfe „peaks“. Man kann so die einzelnen Komponenten eines Depolarisator-Gemisches qualitativ und quantitativ bestimmen und mit klassischen polarographischen Methoden nicht registrierbare Zwischenprodukte bei der stufenweisen Reduktion und Oxydation organischer Stoffe auffinden. Wichtig ist die Bestimmung des Reversibilitätsgrades der Durchtrittsreaktion. In streng reversiblen Fall liegen die durch den Depolarisator im Verlauf der Zeitfunktion des Potentials hervorgerufenen charakteristischen Änderungen im kathodischen und anodischen Teil an der gleichen Stelle.

W. Kemula, Warschau, entwickelte mit dem Prinzip des „hängenden Tropfens“ eine der empfindlichsten Methoden. Eine Lösung, die Spuren amalgam-bildender Metall-Ionen enthält, wird einige Zeit an einem hängenden Hg-Tropfen reduziert, wobei sich die Metalle im Tropfen anreichern. Dann werden die anodischen Ströme dieser Amalgame aufgenommen. Eine einfache klassische Anordnung für Gleichspannungspolarographie genügt, um Cu, Bi, Pb, Tl, In, Cd, Zn noch in Konzentrationen von  $10^{-9}$  m zu bestimmen. Weiter lassen sich Bildungsgeschwindigkeit und Eigenschaften von kurzlebigen Amalgamen, wie denen des Fe, Co, Ni, ermitteln und die Bildung intermetallischer Verbindungen im

Quecksilber nach Zerfall der Amalgame studieren. Bei organischen Verbindungen wurden andere nicht nachweisbare kurzlebige Zwischenprodukte und Übergangsradikale der Reduktion und Oxydation gefunden, indem man den hängenden Tropfen cyclisch mit Wechselspannung polarisierte.

Eine neue hochempfindliche Methode ist die von G. C. Barker, Harwell (England), eingeführte „Radio-frequency“-Polarographie. An die Zelle wird ein Hochfrequenz-Strom (100 KHz bis 6 MHz) gelegt, dessen Amplitude mit einer Rechteckspannung von 225 Hz moduliert ist. Dadurch kommt es zu einer kleinen Änderung des durch eine außerdem anliegende Gleichspannung gegebenen mittleren Elektroden-Potentials. Man bezeichnet diesen Effekt als „Faradaic rectification“. Man mißt mit Hilfe eines Square-Wave-Polarographen die Amplitude des niederfrequenten Stromes („F.R.-Strom“), der der Elektrode zugeführt werden muß, um diesen „F.R.-Effekt“ zu kompensieren und ihr mittleres, vom Konzentrationsverhältnis  $[Ox]/[Red]$  abhängiges Potential konstant zu halten. Die Methode erlaubt die gut reproduzierbare Bestimmung zweiwertiger Ionen bis  $10^{-8}$  m bei reversibler bzw.  $10^{-7}$  m bei irreversibler Durchtrittsreaktion. Auflösungsvermögen und Reproduzierbarkeit sind bedeutend höher als bei der normalen Square-Wave-Polarographie, zumal die Abhängigkeit des Polarogrammes vom Betrag des Durchtritts faktors  $\alpha$  des betreffenden Ions die Identifizierung erleichtert. Man kann so kleine Elektroden verwenden, daß ein Arbeiten in Mikrozellen von nur  $10^{-2}$  ml möglich wird. Bei Anwendung großflächiger Elektroden und Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Elektronik läßt sich die Empfindlichkeit noch bedeutend steigern. Sehr wichtig ist die Möglichkeit der direkten Messung von  $\alpha$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{el}$  der Durchtrittsreaktion aus dem bei hohen Frequenzen erreichten Grenzwert der Änderung des mittleren Elektrodenpotentials.

M. T. Kelley, Oak Ridge (USA), entwickelte einen Gleichspannungs- und Derivativpolarographen, bei dem das Potential der arbeitenden Elektrode elektronisch kontrolliert wird. Man verwendet eine Zelle mit drei Elektroden, trennt also Gegen- und Bezugselektrode. Der Spannungsabfall  $i \cdot R$  längs des Zellwiderstandes wird so fast völlig eliminiert (besonders wichtig in organischen Lösungsmitteln mit großem  $R$ ). Außerdem werden, ohne die Stufe als solche zu dämpfen, die durch den Tropfenabfall bedingten Oscillationen ausgeschaltet.

Beim nach der Derivativmethode arbeitenden „Inkrementpolarographen“ von J. Glickstein, Upton (New York, USA), werden die dem jeweiligen  $\Delta E$  entsprechenden  $\Delta i$  registriert. Zu einem bestimmten Zeitpunkt des Tropfenlebens wird der  $E_i$ , entsprechende Wert  $i_1$  gemessen und gespeichert. Am nächsten Tropfen wird zum

<sup>1)</sup> Veranstaltet von der Polarographic Society unter dem Vorsitz von G. F. Reynolds, London, zu Ehren des 70. Geburtstages des Begründers der Polarographie, J. Heyrovsky, dem aus diesem Anlaß die erstmals vergebene Silberne Medaille der Polarographic Society verliehen wurde.