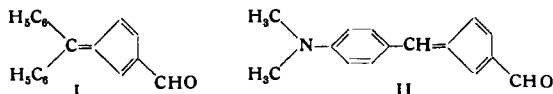


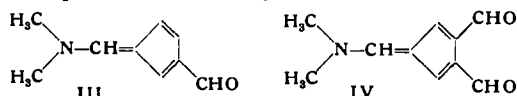
## Fulven-Aldehyde

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

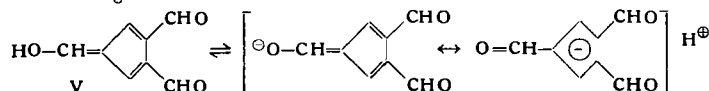
Durch Umsetzung von Fulvenen mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid erhält man in guten Ausbeuten Fulven-aldehyde, von denen bisher kein Vertreter bekannt war. Wir stellten so die Aldehyde I (rote Prismen, Fp 139 °C) und II (rote Kristalle, Fp 112 °C) aus den entsprechenden Fulvenen dar.



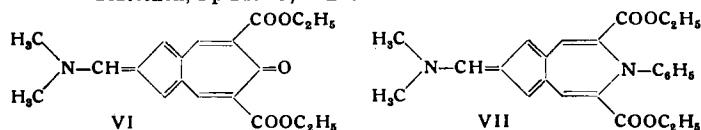
Auch das Cyclopentadien selbst reagiert überraschenderweise mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid unter Bildung definierter Produkte. Dabei entstehen bei -10 °C der 6-Dimethylamino-fulven-3-aldehyd III (gelbe Prismen, Fp 82–83 °C) und bei Zimmertemperatur der 6-Dimethylamino-fulven-3,4-dialdehyd 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-iminodisessigsäure-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 Verbindungen

$\text{NaNiF}_3$	rhomb.	$a = 5,36_0$ $b = 5,52_2$ $c = 7,70_3$	$\text{K}_2\text{CoF}_4$	tetrag.	$a = 4,07_4$ $c = 13,08$
$\text{NaCoF}_3$	rhomb.	$a = 5,42_0$ $b = 5,60_3$ $c = 7,79_3$	$\text{Rb}_2\text{NiF}_4$	tetrag.	$a = 4,08_7$ $b = 13,71$ $c = 4,13_3$
$\text{KNiF}_3$	kub.	$a = 4,00_9$	$\text{Rb}_2\text{CoF}_4$	tetrag.	$a = 4,05_1$ $c = 14,22$
$\text{KCoF}_3$	kub.	$a = 4,06_3$	$\text{Ti}_2\text{CoF}_4$	tetrag.	$a = 4,10$ $c = 14,1$
$(\text{NH}_4)\text{NiF}_3$	pseudokub.	$a = 8,15$	$(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$	tetrag.	$a = 4,08$ $c = 13,78$
$(\text{NH}_4)\text{CoF}_3$	kub.	$a = 4,12_9$			
$\text{RbCoF}_3$	kub.	$a = 4,06_3$			
$\text{TiCoF}_3$	kub.	$a = 4,13_3$			

Tabelle 1.

Gitterkonstanten von Nickel- und Kobaltdoppelfluoriden in A

dungen durch Zusammenschmelzen bzw. Sintern von  $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}_2$  und  $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$  im HF- bzw.  $\text{N}_2$ -Strom oder im Vakuum dargestellt und ihre Strukturen bestimmt.

Die Verbindungen  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$  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 Auslöschungen weisen auf die Raumgruppen  $\text{D}_{2h}^{16}$ -Pbnm oder  $\text{C}_{2v}^{16}$ -Pbn hin, in denen auch  $\text{GdFeO}_3$  kristallisiert<sup>1)</sup>. Dieselbe rhombische Struktur besitzen  $\text{NaZnF}_3$  ( $a = 5,40_0$  Å,  $b = 5,56_0$  Å,  $c = 7,75_8$  Å) und  $\text{NaMgF}_3$  ( $a = 5,35_0$  Å,  $b = 5,47_4$  Å,  $c = 7,65_2$  Å), die bisher tetragonal beschrieben wurden<sup>2,3)</sup>.

Die Verbindungen  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$  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]

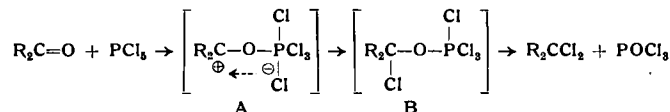
<sup>1)</sup> S. Geller u. E. A. Wood, Acta Crystallogr. 9, 563 [1956]. —  
<sup>2)</sup> W. L. W. Ludekens u. A. I. E. Welch, ebenda 5, 841 [1952]. —  
<sup>3)</sup> O. Schmitz-Dumont u. H. Bornfeld, Z. anorg. allg. Chem. 287, 120 [1956].

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

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

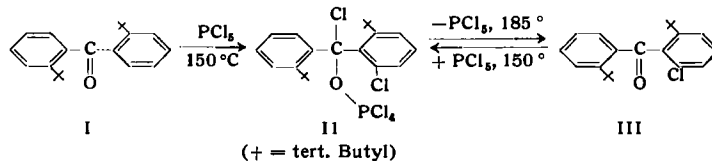
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
Hannover

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 überhäufigem Phosphor(V)-chlorid erhält man bei 150 bis 155 °C eine gelbe Substanz der Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{OPCl}_2$ . 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 zersetzt 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>



(+ = 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  $\text{PCl}_5$  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

