

von *o*-(4), $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ (fl. SO_2 , -40°C) ist das NCH_3 -Signal aufgespalten ($\tau = 2,77$ und $3,01$). — Die Verbindungen (4) und (7) zeigen im festen Zustand meist starke Fluoreszenz.

Bei der Einwirkung von K-tert.-Butylat auf *o*-(3), $R = \text{C}_6\text{H}_5$, in Dimethylformamid entsteht eine tiefblaue Lösung. Das offensichtlich gebildete *o*-Chinonmethidimin ließ sich nicht isolieren, jedoch durch die Cycloaddition von Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat nachweisen.

Eingegangen am 14. September und 11. November 1967 [Z 640]

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. H.-D. Lehmann
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

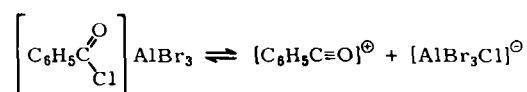
- [1] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).
[2] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).
[3] A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 597 (1904).
[4] H. Herlinger, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 378 (1964); G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965); R. K. Smalley u. H. Suschitzky, Tetrahedron Letters 1966, 3465; E. M. Burgess u. L. McCullagh, J. Amer. chem. Soc. 88, 1580 (1966).
[5] E. M. Burgess u. G. Milne, Tetrahedron Letters 1966, 93.

IR-Spektroskopischer Nachweis des Benzoylium-Kations

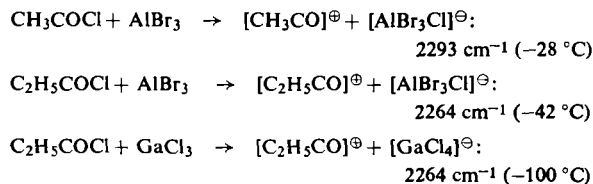
Von H.-H. Perkampus und W. Weiß[*]

In den letzten Jahren wurden mehrfach Komplexe zwischen Säurehalogeniden und Lewisäuren IR-spektroskopisch untersucht^[1-3,5], in denen eine neue Bande um 2300 cm^{-1} einem Oxocarbonium-Ion zugeordnet wurde. Wiederholt wurde versucht, eine entsprechende Bande für den Komplex Benzoylhalogenid/Lewisäure nachzuweisen^[2-4]. Ionische Komplexe erhielt man nur aus Benzoylfluorid und SbF_5 oder AsF_5 ^[3] und bei der Umsetzung von Methylbenzoylchloriden mit Lewisäuren^[2,5]. Greenwood und Wade^[6] hatten aus Leitfähigkeitsmessungen für den Komplex Benzoylchlorid/ GaCl_3 im flüssigen Zustand auf eine ionische Struktur $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ geschlossen, und Oulevey^[7] beschrieb eine Austauschreaktion mit radioaktivem Chlor zwischen AlCl_3 und Benzoylchlorid, aus der er ableitete, daß der Komplex teilweise in ionischer Form vorliegt.

Eigene Messungen wurden in einer früher beschriebenen^[8] Küvette durchgeführt, in der die Substanzen direkt als Festkörper oder Flüssigkeitsfilme gemessen werden können. Benzoylchlorid und AlBr_3 wurden bei -196°C in die Küvette gebracht, und unter vorsichtigem Erwärmen wurde der Bereich von 2350 bis 2100 cm^{-1} registriert. Der Substanzfilm begann bei etwa 0°C zu schmelzen, und im Spektrum zeigte sich ab $+7^\circ\text{C}$ eine scharfe Bande geringer Intensität bei 2209 cm^{-1} . Die Intensität dieser Bande nahm mit steigender Temperatur zu und erreichte zwischen 40 und 50°C ihren Maximalwert. Nach dem Abkühlen war die Bande verschwunden, trat jedoch bei erneuter Temperatursteigerung wieder auf. Damit ist bewiesen, daß auch im System Benzoylchlorid/ AlBr_3 ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen koordinativem und ionischem Komplex vorliegt.



In folgenden Festkörpersystemen wurden ebenfalls Kationenbanden gemessen (in Klammern sind die Temperaturen angegeben, bis zu denen erwärmt wurde. Anschließend wurde wieder eingefroren):



Eingegangen am 19. Oktober 1967 [Z 655]

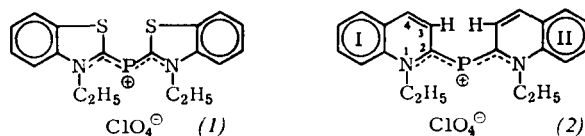
[*] Prof. Dr. H.-H. Perkampus und Dipl.-Chem. W. Weiß
Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für
Organische Chemie der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

- [1] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 722 (1957); G. A. Olah, St. J. Kuhn, W. S. Tolegyesi u. E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 84, 2733 (1962); G. Oulevey u. B. P. Susz, Helv. chim. Acta 48, 630, 1963 (1965); H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 496 (1964); G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. chem. Soc. 88, 4442 (1966).
[2] B. P. Susz u. D. Cassimatis, Helv. chim. Acta 44, 395 (1961).
[3] D. Cook in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, London 1964. Bd. I, S. 790 ff.
[4] J. Cooke, B. P. Susz u. C. Herschmann, Helv. chim. Acta 37, 1280 (1954).
[5] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 971 (1957).
[6] N. N. Greenwood u. K. Wade, J. chem. Soc. (London) 1956, 1527.
[7] G. Oulevey u. B. P. Susz, Helv. chim. Acta 47, 1828 (1964).
[8] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).

Kristallstruktur des Bis(1-äthyl-2-chinolyl)-phosphamethincyanin-perchlorates

Von I. Kawada und R. Allmann[*]

Vor einiger Zeit wurde die Struktur des 1-Äthyl-2-(1-äthylbenzothiazolin-2-ylidenphosphino)benzothiazolium-perchlorates (1) aufgeklärt^[1], wobei sich die Beteiligung des zweiwertigen Phosphors am π -Elektronensystem des Cyaninsystems ergab. Beim Ersatz von Benzthiazol durch Chinolin sollte aus sterischen Gründen (zu enge Nachbarschaft der H-Atome an C-3) die Bildung eines ebenen Cyaninkations (2) unmöglich werden. Tatsächlich konnte dies durch die Strukturuntersuchung von 1-Äthyl-2-(1-äthyl-1,2-dihydrochinolin-2-ylidenphosphino)chinolinium-perchlorat^[2] (2) bestätigt werden.



Wie die Abbildung zeigt, sind die beiden Chinolin-ebenen I und II um 40° bzw. 24° um die C-P-Bindungen aus der Cyaninebene herausgedreht. Die Normalen der Ebenen I und II schließen einen Winkel von 60° ein. Dadurch wird die Resonanz im Cyaninkation erschwert, was sich in einer deutlichen Aufweitung der C-P-Bindungen äußert: $1,81$ und $1,77\text{ Å}$ verglichen mit $1,76\text{ Å}$ in (1) (aber C-P = $1,83\text{ Å}$ im Triphenylphosphin).

Die leichte Asymmetrie von (2) im Kristall spricht für eine teilweise Verschiebung der positiven Ladung auf die Seite I des Cyaninkations. Außer den Unterschieden in den Verdrehungswinkeln und in den C-P-Längen spricht dafür auch der kürzere Abstand des Halbmoleküls I zum Perchloratanion: die einzigen intermolekularen Atomabstände unterhalb $3,4\text{ Å}$ sind $\text{N}_1 \dots \text{O}$ mit $3,20\text{ Å}$ und $\text{C}-21 \dots \text{O}$ mit $3,26\text{ Å}$. Im übrigen sind die Hälften I und II im Rahmen der berechneten Standardabweichungen ($\sigma = 0,01-0,02\text{ Å}$ für die Abstände und $1-2^\circ$ für die Winkel) gleich. Daher sind in der