

von *o*-**(4)**,  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$  (fl.  $\text{SO}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ) ist das  $\text{NCH}_3$ -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

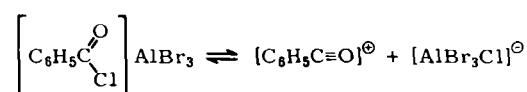
- [1] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).
- [2] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).
- [3] A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 597 (1904).
- [4] H. Herlinger, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. 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

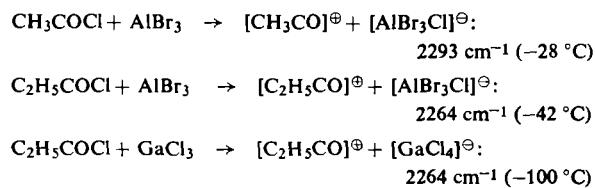
Von H.-H. Perkampus und W. Weiß[\*]

In den letzten Jahren wurden mehrfach Komplexe zwischen Säurehalogeniden und Lewissäuren IR-spektroskopisch untersucht<sup>[1-3,5]</sup>, in denen eine neue Bande um  $2300 \text{ cm}^{-1}$  einem Oxocarbonium-Ion zugeordnet wurde. Wiederholt wurde versucht, eine entsprechende Bande für den Komplex Benzoylhalogenid/Lewissäure nachzuweisen<sup>[2-4]</sup>. Ionische Komplexe erhielt man nur aus Benzoylfluorid und  $\text{SbF}_5$  oder  $\text{AsF}_5$ <sup>[3]</sup> und bei der Umsetzung von Methylbenzoylchloriden mit Lewissäuren<sup>[2,5]</sup>. Greenwood und Wade<sup>[6]</sup> hatten aus Leitfähigkeitsmessungen für den Komplex Benzoylchlorid/ $\text{GaCl}_3$  im flüssigen Zustand auf eine ionische Struktur  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$  geschlossen, und Oulevey<sup>[7]</sup> beschrieb eine Austauschreaktion mit radioaktivem Chlor zwischen  $\text{AlCl}_3$  und Benzoylchlorid, aus der er ableitete, daß der Komplex teilweise in ionischer Form vorliegt.

Eigene Messungen wurden in einer früher beschriebenen<sup>[8]</sup> Küvette durchgeführt, in der die Substanzen direkt als Festkörper oder Flüssigkeitsfilme gemessen werden können. Benzoylchlorid und  $\text{AlBr}_3$  wurden bei  $-196^\circ\text{C}$  in die Küvette gebracht, und unter vorsichtigem Erwärmen wurde der Bereich von  $2350$  bis  $2100 \text{ cm}^{-1}$  registriert. Der Substanzfilm begann bei etwa  $0^\circ\text{C}$  zu schmelzen, und im Spektrum zeigte sich ab  $+7^\circ\text{C}$  eine scharfe Bande geringer Intensität bei  $2209 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität dieser Bande nahm mit steigender Temperatur zu und erreichte zwischen  $40$  und  $50^\circ\text{C}$  ihren Maximalwert. Nach dem Abkühlen war die Bande verschwunden, trat jedoch bei erneuter Temperatursteigerung wieder auf. Damit ist bewiesen, daß auch im System Benzoylchlorid/ $\text{AlBr}_3$  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]

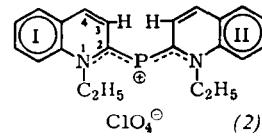
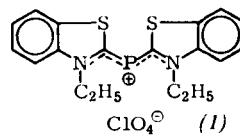
[\*] Prof. Dr. H.-H. Perkampus und Dipl.-Chem. W. Weiß  
Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für  
Organische Chemie der Technischen Hochschule  
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

- [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. 790ff.
- [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<sup>[1]</sup>, wobei sich die Beteiligung des zweibindigen Phosphors am  $\pi$ -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-dihydro-chinolin-2-ylidenphosphino)chinolinium-perchlorat<sup>[2]</sup> (**2**) bestätigt werden.



Wie die Abbildung zeigt, sind die beiden Chinolin-ebenen I und II um  $40^\circ$  bzw.  $24^\circ$  um die C-P-Bindungen aus der Cyaninebene herausgedreht. Die Normalen der Ebenen I und II schließen einen Winkel von  $60^\circ$  ein. Dadurch wird die Resonanz im Cyaninkation erschwert, was sich in einer deutlichen Aufweitung der C-P-Bindungen äußert:  $1,81$  und  $1,77 \text{ \AA}$  verglichen mit  $1,76 \text{ \AA}$  in (**1**) (aber C-P =  $1,83 \text{ \AA}$  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 Verdrillungswinkeln und in den C-P-Längen spricht dafür auch der kürzere Abstand des Halbmoleküls I zum Perchloratanion: die einzigen intermolekularen Atomabstände unterhalb  $3,4 \text{ \AA}$  sind N<sub>1</sub>...O mit  $3,20 \text{ \AA}$  und C-2<sub>1</sub>...O mit  $3,26 \text{ \AA}$ . Im übrigen sind die Hälften I und II im Rahmen der berechneten Standardabweichungen ( $\sigma = 0,01$ – $0,02 \text{ \AA}$  für die Abstände und  $1$ – $2^\circ$  für die Winkel) gleich. Daher sind in der