

siert orthorhomatisch, Raumgruppe Pna2₁, Z=4^[5]; die Cyanogruppe ist fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren = 0.50). Die Anordnung der Methylprotonen schließt die Möglichkeit aus, daß das Molekül auf einer kristallographischen Spiegel-Ebene liegt (was für Pnam erforderlich wäre).

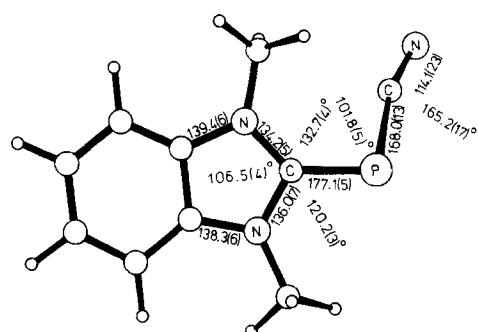


Abb. 1. Struktur, Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel von 2-(Cyanophosphiniden)-1,3-dimethyl-benzimidazolin (3a) (für die fehlgeordnete PCN-Gruppe sind Mittelwerte angegeben) [5].

Anders als es die formalladungsfreie Grenzform (A) suggeriert, ist die PC-Bindung in der PCN-Gruppe erheblich kürzer als die PC_{Imidazol}-Bindung. Dieser Befund ist allerdings nicht als Beleg für eine konjugative Abhängigkeit der beiden Molekülteile, wie sie durch (A) \leftrightarrow (B) nahegelegt wird, zu werten. Die beiden Teile (PCN und P-Heterocyclus) sind nämlich in (3a) nicht coplanar^[6]; ihre PC-Abstände ähneln denen im Dicyanophosphid-Ion (167–169 pm^[7]) bzw. in den Phosphamethincyaninen (176–181 pm^[8]). Die invariant starke Bindung in der PCN-Einheit bekräftigt die Einstufung als Pseudochalkogen.

Arbeitsvorschrift

(2): 10 mmol (1) und 10 mmol [18]Krone-6-NaP(CN)₂^[1a] in jeweils 10 ml CH₃CN werden auf –20 °C gekühlt und zusammengegeben. (2) fällt in 70–90% Ausbeute aus.

(3): 10 mmol (2) werden in einer Lösung der äquimolaren Menge NaPO(OEt)₂ in 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 12 h gerührt. Aus dem eingegangenen Filtrat kristallisiert (3) aus; Ausbeute 20–40%.

(4): Zu 10 mmol [18]Krone-6-NaP(CN)₂^[1a] in 40 ml CH₃CN wird die äquimolare Menge des entsprechenden Phosphamethincyanin-tetrafluoroborats in 125 ml CH₃CN gegeben. (4) fällt in etwa 50% Ausbeute aus. Die Restmenge hat sich in (3) umgewandelt und kann aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnen werden. Beim Umkristallisieren aus CH₃CN oder CH₂Cl₂ lagert sich (4) in (3) um.

Eingegangen am 8. April,
ergänzt am 9. Mai 1980 [Z 553]

[1] a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 704 (1977); b) ibid. 91, 441 (1979) bzw. 18, 411 (1979).

[2] N. Greif, Dissertation, Universität Marburg 1967.

[3] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.) 38, 1 (1973).

[4] Vgl. dazu die kürzlich synthetisierten 1,3-Diphosphoran-imine; G. Becker, O. Mundt, W. Uhl, Chemiedozententagung, Erlangen 1980, B 18.

[5] $a = 1648.4(4)$, $b = 912.0(2)$, $c = 705.6(1)$ pm, $\rho_{\text{ber}} = 1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 697 unabhängige Reflexe (C_{4h} , $3.5^\circ \leq \theta \leq 135.0^\circ$, empirische Absorptionskorrektur), $R = 0.049$, $R_w = 0.035$.

[6] In Dicyandiamid sind die entsprechenden, jedoch durch einen gemeinsamen Stickstoff miteinander verknüpften Teile coplanar: E. W. Hughes, J. Am. Chem. Soc. 62, 1258 (1940).

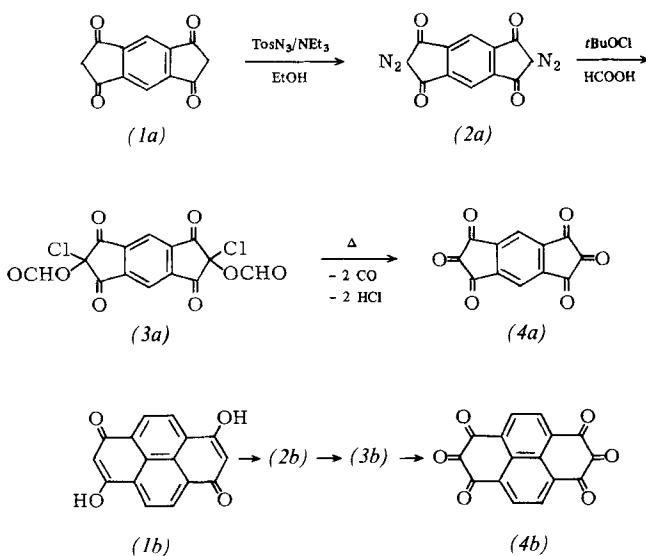
[7] Nach einer neuen Strukturbestimmung: W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, unveröffentlicht.

1,2,3,5,6,7-s-Hydridacenhexon und 1,2,3,6,7,8-Pyrenhexon – zwei neue, starke Aczeptoren^[**]

Von Rolf Gleiter und Peter Schang^[*]

Professor David Ginsburg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften von vicinalen Triketonen^[1] legen nahe, daß Verbindungen, die zwei oder mehr vicinale Tricarbonyl-Gruppen enthalten, starke Aczeptoren sind. Um dies zu untersuchen, synthetisierten wir 1,2,3,5,6,7-s-Hydridacenhexon (4a) und 1,2,3,6,7,8-Pyrenhexon (4b) aus den Tetraoxoverbindungen (1a) bzw. (1b)^[2], die in die Bis(diazo)verbindungen (2a) bzw. (2b)^[3] umgewandelt wurden.



Die Reaktion von (2a) und (2b) mit Ameisensäure und *tert*-Butylhypochlorit^[4] ergab die Bis(α-chlor-α-formyloxy)-β-diketone (3a) bzw. (3b). Durch Pyrolyse von (3a) und (3b) entstanden die Bis(triketone) (4a) bzw. (4b), die durch Elementaranalyse sowie IR, UV/VIS und Massenspektren charakterisiert wurden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen (4a) und (4b).

| Verb. Ausb. [a] | UV [b] λ [nm] (lg ε) | IR [c] [cm ⁻¹] | $\epsilon_{1/2}$ [d] [V] |
|-----------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|
| (4a) 53% | 620 sh (1.72), 265 (4.43), 246 (4.31), 217 (4.14) | 1782, 1750, 1728 | 0.15 |
| (4b) 60% | 533 sh (2.10), 355 (4.15), 342 (4.15), 266 (4.04), 234 (4.67), 203 (4.36) | 1746, 1703, 1690 | 0.11 |

[a] Gesamtausbeute von (1a) bzw. (1b) ausgehend. [b] In Acetonitril. [c] In KBr. [d] In Acetonitril vs. SCE.

Die bei der polarographischen Reduktion gemessenen Halbstufenpotentiale (siehe Tabelle 1) sind ein Hinweis auf das gute Acceptorverhalten von (4a) und (4b). Die gefundenen Werte ähneln dem Wert für Tetracyanodimethan ($\epsilon_{1/2}^- = 0.19 \text{ V}$)^[5]. Von (4a) und (4b) wurden 1:1-Komplexe mit Pyren isoliert^[6].

[*] Prof. Dr. R. Gleiter

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dipl.-Ing. P. Schang
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(4a): 2.0 g (9.3 mmol) (1a) werden in 500 ml Ethanol/2.8 ml (20 mmol) Triethylamin gelöst und mit 4.0 g (20 mmol) Tosylazid versetzt. Nach 48 h erhält man (2a) als graublaue Kristalle^[7], Ausbeute 2.2 g (89%). Die Umsetzung von 2.0 g (7.5 mmol) (2a) in 60 ml Ameisensäure mit 1.8 g (16.5 mmol) *tert*-Butylhypochlorit unter Eisbadkühlung ergibt 2.35 g (3a)^[8] (85%). Durch Vakuumpyrolyse (0.01 Torr/180–200 °C) von (3a) entsteht (4a) in ca. 70% Ausbeute.

Eingegangen am 1. April 1980 [Z 546]

- [1] M. Rubin, Chem. Rev. 75, 177 (1975), zit. Lit.
- [2] a) I. Davies, Dissertation, University of Pacific, Stockton, Calif. 1962; Chem. Abstr. 59, 9917a (1963); b) O. Neelands, M. Vavere, J. Gen. Chem. USSR 33, 1032 (1963); c) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streck, Justus Liebigs Ann. Chem. 531, 1 (1937).
- [3] Übersicht: M. Regitz, Synthesis 1972, 531.
- [4] Analogvorschrift: M. Regitz, H. G. Adolph, Justus Liebigs Ann. Chem. 723, 47 (1969); B. Eiserl, P. Donath, Chem. Ber. 106, 1537 (1973).
- [5] M. E. Peover, Trans. Faraday Soc. 58, 2370 (1962).
- [6] Pyren + (4a), IR [cm^{-1}]: 1773, 1744, 1728, 856, 714; UV, λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon_{\max}$): 590 (2.36), 334 (4.69), 272 (4.82), 240 (4.98), 231 (4.70). – Pyren + (4b), IR [cm^{-1}]: 1735, 1700, 1688, 851, 714; UV, λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon_{\max}$): 488 (2.52), 361 (4.04), 333 (4.76), 271 (4.72), 239 (5.02), 230 (4.85).
- [7] IR [cm^{-1}]: $\bar{\nu}(\text{CN}_2) = 2125$, $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1669$.
- [8] IR [cm^{-1}]: $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1775$, 1750, 1723.

NEUE BÜCHER

Integriertes Organisches Praktikum. Von S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XLVIII, 740 S., geh. DM 59.00.

Eines ist tröstlich zu wissen: Die Ausbildung in Organischer Chemie wird durch das begleitende Praktikumsbuch geprägt. Reformdiskussionen am grünen Tisch haben im Vergleich dazu nur marginalen Wert. Nachdem Generationen nach dem „Gattermann“ gelernt haben, hat sich Mitte der sechziger Jahre das „Organikum“ durchgesetzt. Dessen Konzeption bestimmt auch heute noch den Charakter des organisch-chemischen Praktikums. Es wäre ein Wunder, wenn nach fast zwei Jahrzehnten nicht erneut das Verlangen nach einem „modernen“ Buch aufkäme und dabei vor allem die Nutzung der inzwischen zur Routine gewordenen spektroskopischen Methoden gefordert würde. Das „Integrierte Organische Praktikum“ wird diesem Wunsche gerecht.

„Integriert“ soll heißen, daß Synthese, Reinisolierung und Strukturermittlung gleichrangig und gleichzeitig behandelt werden. Diese Zielvorstellung bedingt eine neue Art eines Praktikumsbuches, das zwangsläufig kein Ersatz für ein Lehrbuch sein kann. So wird nur zu Beginn eines jeden Kapitels eine kurze allgemeine Einführung gegeben, den Schluß bildet jeweils ein Block mit einem Verzeichnis der benutzten Arbeitsmethoden. Jeder Versuch ist unterteilt in die Abschnitte: Theoretische Vorbereitungen (mit Angabe der zu erarbeitenden Wissensgebiete), Durchführung der Reaktion, Isolierung und Reinigung, Auswertung des Versuchs sowie Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen. Anhand einer Formelübersicht, die er vervollständigen und ergänzen muß, lernt der Praktikant, das Ergebnis des Versuchs in einen größeren Rahmen einzuordnen. Eingestreute Übungen, Problemstellungen und Fragen sollen zu weiterem Nachdenken anregen.

Das äußere Bild des Buches ist geprägt durch die vielen Abbildungen der IR- und NMR-Spektren von Edukten und Produkten sowie die Apparatesymbole, die mehr als viele Worte die Durchführung jedes Arbeitsschritts veranschaulichen. Gefahrenquellen sind besonders gekennzeichnet, Hinweise auf erste Hilfe angeschlossen (manche unnötigen Wiederholungen ließen sich durch einheitlichere Nutzung der „hinweisenden Hände“ leicht tilgen).

Das vorliegende Buch kann Weichen stellen. Es ist ein gelungener Wurf, gut durchdacht, wirkt in sich geschlossen und besticht durch geschickten didaktischen Aufbau. Die jahrelangen Erfahrungen der Autoren und Liebe zum Detail sind auf jeder Seite zu verspüren. Der Umfang ist auf ein

einsemestriges Kurspraktikum abgestimmt; das Buch paßt somit gut in die derzeit diskutierten Studienpläne. Vorausgesetzt, es steht genügend Assistenz zur Verfügung – sie ist bei diesem mehr schulmäßigen Praktikum besonders wichtig – weiß der Student nach dieser relativ kurzen Zeit, „was Organische Chemie ist“. Er lernt sehr früh, so vorzugehen, wie es später von ihm als Diplomand oder Doktorand verlangt wird. Der intellektuelle Anspruch ist größer, die Attraktivität – das Praktikum ist kein reiner Kochkurs mehr – entsprechend höher. Es ist jedoch notwendig, die Vorteile des bisherigen Grundpraktikums (Synthesen nach den allgemeinen gehaltenen Organikumsvorschriften) durch deren stärkere Verankerung in einem anschließenden Fortgeschrittenenpraktikum nicht verlorengehen zu lassen.

Der „Hünig-Märkl-Sauer“ bietet eine Chance. Das Buch hat es verdient, ein positives Echo zu finden. Die Idee des „Integrierten Organischen Praktikums“ wird sich früher oder später durchsetzen. Die Praktikumsleiter sind aufgerufen zu testen, inwieweit sich das neue Konzept in ihrem Bereich bewährt. Ein Hindernis darf dabei nicht unterschätzt werden: Es wird verlangt, von gewohnten Bahnen abzugehen. Werden sich diese Hürden überwinden lassen? Es wäre zu wünschen.

Günther Maier [NB 518]

Grundlagen der Kalorimetrie. Von W. Hemminger und G. Höhne. Verlag Chemie, Weinheim 1980. XIV, 256 Seiten, geb. DM 88.00.

Da seit der Monographie von W. Roth und F. Becker (1956) kein deutschsprachiges Buch mehr erschienen ist, das sich ausschließlich mit der Kalorimetrie befaßt, obwohl die Bedeutung dieser Meßmethode ständig gestiegen ist, kann das hier vorgelegte Buch nur begrüßt werden.

Das erklärte Ziel dieser Monographie ist es, über den technischen Stand der kommerziellen Geräte zu informieren und anhand von Beispielen zur Anwendung kalorimetrischer Methoden zu ermutigen. Folgerichtig ist das Buch zweiteilig gestaltet, wobei sich der erste Teil der Kalorimetrie, der zweite den Kalorimetern widmet. Dem ersten Teil vorangestellt ist eine übersichtliche systematische Klassifizierung der Kalorimeter, eingeteilt nach Meßprinzip, Betriebsart und Bauart. Dieser Vorspann ist zu begrüßen, da er hilft, Licht in das Dickicht der in der Literatur verwendeten Nomenklatur sowohl der Kalorimeter selbst als auch der Meßprinzipien zu bringen. Weitere Schwerpunkte des ersten Teils sind die Beschreibungen der Instrumente zur Meßwerterfassung, die