

Beispiel: Triphenylphosphin- α -benzoylmethylen (II, R = H; R' = C₆H₅): Zu einer I-Lösung, die aus 2,14 g (6 mMol) Triphenylmethylphosphonium-bromid in 150 ml Benzol mit 6 mMol einer eingestellten ($\sim 1\text{ n}$) ätherischen Phenyllithium-Lösung hergestellt wird, werden bei Raumtemperatur 0,52 g (3 mMol) N-Benzoyl-imidazol in 50 ml Benzol eingetropft. Die übliche Aufarbeitung ergibt 1,13 g (99 %) II, Fp 181 bis 185 °C (Lit. 181 °C); Fp nach Umkristallisation aus Aceton 186–187 °C.

Eingegangen am 30. März 1962 [Z 247]

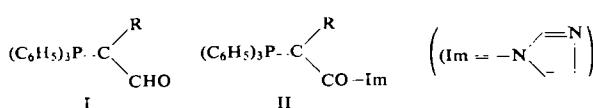
[1] S. a. H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).

Triphenylphosphin- α -formylalkylene und Triphenylphosphin-alkylen- α -carbonsäure-imidazolide

Von Prof. Dr. Dr. H. A. Staab und Dipl.-Chem. N. Sommer
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Analog der vorstehend [1] beschriebenen C-Acylierung von Phosphinalkylenen lassen sich mit N-Formylimidazol [2] die α -Formyl-Derivate (I) erhalten, z. B. Triphenylphosphin- α -

formylmethylen (I, R = H) in 81 % Ausbeute; bei der Wittig-Reaktion ergeben diese Verbindungen α,β -ungesättigte Aldehyde [3], bei der Hydrolyse entstehen die Aldehyde R-CH₂-CHO.



Mit N,N'-Carbonyl-di-imidazol [4] entstehen bei Raumtemperatur Triphenylphosphin-alkylen- α -carbonsäureimidazolide (II, R = H: Fp 184–186 °C, 81 % Ausbeute; II, R = CH₃: Fp 172–175 °C, 60 % Ausbeute). Hydrolyse dieser Verbindungen ergibt die betreffenden Carbonsäuren R-CH₂-COOH in guten Ausbeuten; die Wittig-Reaktion mit II führt trotz verschärfter Reaktionsbedingungen in nur mäßiger Ausbeute über die α,β -ungesättigten Carbonsäure-imidazolide zu α,β -ungesättigten Carbonsäuren.

Eingegangen am 30. März 1962 [Z 248]

[1] H. J. Bestmann, N. Sommer u. H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 293 (1962) (vorstehend).

[2] H. A. Staab u. B. Polenski, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

[3] Vgl. S. Trippett u. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1961, 1266.

[4] H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 (1957).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über Koordinationsverbindungen

Schweizerische Chemische Gesellschaft, am 17. Februar 1962 in Bern

Struktur und Lichtabsorption des Hydroxyds der Halogenide und Hydroxydhalogenide des Kobalts

A. Ludi, H. R. Oswald und W. Feitknecht, Bern

Bekanntlich bestehen die Spektren der Übergangsmetallkomplexe aus zwei Gebieten. Die Absorption zwischen 400 und 2000 m μ röhrt von Elektronenübergängen innerhalb der d-Schale des Zentralatoms her. Die Übergänge zwischen Ligand und Zentralatom (*charge transfer*) bewirken Absorptionen unterhalb 400 m μ .

Vortr. messen die Reflexionsspektren der festen Kobalt(II)-Halogenide, Hydroxyhalogenide und des Hydroxyds. In diesen ist das Kation jeweils von 6 Liganden umgeben; H₂O, Halogen, OH⁻ und Halogen oder nur OH⁻. Die Absorptionsbanden entsprechen im allgemeinen den Aussagen der Ligandfeldtheorie mit folgender Reihe zunehmenden Ligandfeldes: J⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻, OH₂. Nur bei starker Verzerrung des Koordinationsoktaeders (Hydroxydhalogenide) wirkt sich diese im Auftreten neuer Absorptionsbanden aus. Bei den entsprechenden Nickel- und Kupferverbindungen sind die Plätze von OH⁻ und OH₂ in der spektrochemischen Serie vertauscht.

Kristallstruktur der β -Form des Zinkhydroxyd-(2,4)-dinitrophenolats

W. Nowacki, H. Bürki und S. Locchi, Bern

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

Zn(DnPh)_{0,32}(OH, H₂O)_{2,347} (DnPh = Dinitrophenolat).

Von den Röntgenaufnahmen an Einkristallen wurden ca. 2000 Reflexe ausgewertet, womit die Struktur geklärt werden

konnte. Es handelt sich um eine einschichtige Gitterstruktur vom C₆-Typ, welche rhomboedrisch verzerrt ist. Pro Elementarzelle sind 13 Formeleinheiten notwendig: Zn₉(OH)₂₂Zn₄(OH, H₂O)₈(DnPh)₄. Die 9 Zinkatome einer Schicht sind oktaedrisch von 22 Hydroxylionen umgeben, welche zwei parallelen Schichten mit je 11 Ionen angehören. Außerhalb dieser Hydroxylschichten befinden sich noch 4 tetraedrisch von Sauerstoff umgebene Zinkatome, welche teilweise Phenolatsauerstoffe sind. Die Dinitrophenolat-Gerüste liegen außerhalb der tetraedrisch umgebenen Zinkatome. Die Farbe der Kristalle stammt vom Dinitrophenolat-Ion her.

Struktur des Nickelkomplexes des 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadiens

H. Ch. Mez und J. D. Dunitz, Zürich

Die Existenzfähigkeit von Cyclobutadien innerhalb von Metallkomplexen wurde 1954 von Orgel und Longuet-Higgins auf Grund einer stark vereinfachten Form der Molecular-Orbital-Theorie vorausgesagt und 1959 von Criegee gefunden. Es handelt sich um die erste röntgenographisch gut und sicher aufgeklärte Cyclobutadien-Verbindung.

Die Auswertung der Röntgenaufnahmen mittels 2- und 3-dimensionaler Fourier-Analysen führt zu einer dimeren Struktur des NiCl₂·C₄(CH₃)₄. Die zwei Nickelatome sind dabei über zwei gemeinsame Chlor-Atome miteinander verbunden. Oberhalb, resp. unterhalb des Nickelatoms befindet sich je eine Cyclobutadien-Moleköl. Die beiden 4-Ringe sind vollkommen planar, aber etwas drachenförmig verzerrt, und die 4 Methylgruppen treten aus sterischen Gründen um eine Kleinigkeit aus der Ringebene heraus.