

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 6. Mitt.: W. BECK, H. WERNER, H. ENGELMANN & H. S. SMEDAL, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).
[2] H. WERNER, V. KIENER & H. RASCHER, Angew. Chem. 79, 1021 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1001 (1967).
[3] E. O. FISCHER & A. MAASBÖL, Angew. Chem. 76, 645 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
[4] U. KLABUNDE & E. O. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 89, 7141 (1967); E. O. FISCHER, U. KLABUNDE & J. A. CONNOR, unveröffentlichte Ergebnisse.
[5] U. KLABUNDE, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Ill., USA, 1967; E. O. FISCHER & U. KLABUNDE, unveröffentlichte Ergebnisse.
[6] R. AUMANN, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.
[7] H. WERNER & R. PRINZ, J. Organometal. Chemistry 5, 79, 100 (1966); H. WERNER, R. PRINZ, E. BUNDSCHUH & K. DECKELMANN, Angew. Chem. 78, 646 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 606 (1966).
[8] H. WERNER & R. PRINZ, Chem. Ber. 99, 3582 (1966).
[9] H. WERNER & R. PRINZ, Z. Naturforsch. 22b, 260 (1967).
[10] J. R. GRAHAM & R. J. ANGELICI, Inorg. Chemistry 6, 2082 (1967).
[11] O. S. MILLS & A. D. REDHOUSE, Chem. Commun. 814 (1966).
[12] H. WERNER & H. RASCHER, Inorg. chim. Acta 2, 181 (1968).
[13] C. A. STREULI, Analyt. Chemistry 32, 985 (1960), und unveröffentlichte Ergebnisse; siehe dazu auch [14].
[14] H. G. SCHUSTER-WOLDAN & F. BASOLO, J. Amer. chem. Soc. 88, 1657 (1966).
[15] R. J. ANGELICI, Organometal. chem. Rev. 3, 173 (1968).
[16] D. A. BROWN, Inorg. chim. Acta Rev. 1, 35 (1967).
[17] J. R. GRAHAM & R. J. ANGELICI, J. Amer. chem. Soc. 87, 5590 (1965).
[18] G. R. DOBSON & L. W. HOUK, Inorg. chim. Acta 1, 287 (1967).
[19] H. WERNER & H. RASCHER, unveröffentlichte Ergebnisse.
[20] R. G. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963); Science (Washington) 151, 172 (1966); R. G. PEARSON & J. SONGSTAD, J. Amer. chem. Soc. 89, 1827 (1967); H. WERNER, Chemie in unserer Zeit 1, 135 (1967).
[21] R. AUMANN & E. O. FISCHER, Angew. Chem. 79, 900 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967).
[22] HOUBEN-WEYL, «Methoden der organischen Chemie», Band Phosphor 1.

204. Untersuchungen an Kobalt-Zink-Hydroxid, $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_{10}, 2\text{H}_2\text{O}$

von J. R. Günter und H. R. Oswald

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(28. IX. 68)

Summary. A new cobalt-zinc-hydroxide with the composition $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ is described. The X-ray powder diffraction pattern can be indexed with a monoclinic cell, $a = 5.49 \text{ \AA}$, $b = 6.22 \text{ \AA}$, $c = 15.45 \text{ \AA}$, $\beta = 100.7^\circ$. A possible structure of this new compound, with cobalt ions in octahedral and zinc ions in tetrahedral coordination, is proposed.

Bei Versuchen zum Einbau von Kobalt(II)-Ionen in Zinkhydroxide fanden wir ein neues kationisch gemischtes Hydroxid. Die hellblaue, feinkristalline Verbindung konnte röntgenographisch rein, frei von Kobalhydroxid und Zinkoxid, hergestellt werden. Eine wässrige Lösung mit 0,1 Mol Zinknitrat und 0,15 Mol Kobalt(II)-nitrat pro Liter wird mit einem 5-proz. Überschuss an 0,5N NaOH gefällt. Die Fällung wird

unter der Mutterlauge 14 Tage ruhend gealtert. Alle Arbeiten erfolgen unter Sauerstoff- und Kohlendioxid-Ausschluss. Die ursprünglich blaue Fällung wird beim Altern zuerst rosa, später wieder hellblau. Das Produkt ist im Kontakt mit der Mutterlauge sehr oxydationsempfindlich, in getrocknetem Zustand bei Zimmertemperatur jedoch gegen Luft beständig. Die Herstellung makroskopischer Einkristalle dieser Verbindung gelang bisher nicht.

Die komplexometrische Analyse nach SCHWARZENBACH [1] ergab die Formel $3\text{Co}(\text{OH})_2, 2\text{Zn}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_{10}, 2\text{H}_2\text{O}$, mit einem konstanten Verhältnis $\text{Co}:\text{Zn}$ (FEIFKNECHT & LOTMAR [2] haben eine ähnliche Verbindung beschrieben, die jedoch variablen Zinkgehalt aufweisen soll). Die pyknometrische Dichtebestimmung in Dekalin ergab $D = 3,273 \text{ gcm}^{-3}$.

Das RÖNTGEN-Pulverdiagramm wurde auf einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF der Firma NONIUS mit FeK_α -Strahlung und reinstem Kaliumchlorid als interner Eichsubstanz aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden auf der Rechenmaschine CDC der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Intensitätsmessungen erfolgten auf einem JOYCE-LOEBL-Mikrodensitometer. Ein Vergleich mit dem RÖNTGEN-Pulverdiagramm von Zinkhydroxidchlorid $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ [3] lässt eine strukturelle Ähnlichkeit der beiden Substanzen vermuten, auf Grund derer die monokline Indizierung des Diagramms

Indizierung des RÖNTGEN-Pulverdiagrammes von $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_{10}, 2\text{H}_2\text{O}$

$d_{\text{beob.}}$	I/I_0	h	k	l	$d_{\text{beob.}}$	I/I_0	h	k	l
7,60	100	0	0	2	2,04	3	2	2	$\bar{2}$
5,76	10	0	1	1	2,03	3	2	0	4
5,39	18	1	0	0	1,960	2	0	2	6
4,08	15	1	1	$\bar{1}$	1,937	3	1	3	$\bar{1}$
3,91	30	0	1	3	1,917	3	0	3	3
3,81	1	111/004			1,850	2	1	3	$\bar{3}$
3,41	24	$11\bar{3}/10\bar{4}$			1,781	1	2	1	5
3,11	18	0	2	0	1,770	3	1	3	3
2,97	22	1	1	3	1,758	3	3	0	$\bar{4}$
2,87	16	1	0	4	1,709	5	0	3	5
2,70	82	200/120			1,686	5	1	3	$\bar{5}$
2,62	68	$12\bar{2}/11\bar{5}$			1,657	1	2	3	$\bar{1}$
2,51	15	2	1	$\bar{1}$	1,632	2	3	1	$\bar{5}$
2,41	25	2	0	2	1,619	5	2	3	$\bar{3}$
2,38	14	2	1	1	1,576	30	3	2	$\bar{2}$
2,30	16	1	2	$\bar{4}$	1,556	25	040/320		
2,29	1	1	1	5	1,526	3	0	4	2
2,10	5	2	1	$\bar{5}$	1,480	5	3	2	2
2,09	5	2	1	3					

gelang (vgl. Tabelle). Die Gitterkonstanten betragen: $a = 5,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 6,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 15,45 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\beta = 100,7 \pm 0,1^\circ$; Zellvolumen $V = 518,9 \text{ \AA}^3$; röntgenographische Dichte $D_x = 3,293 \text{ gcm}^{-3}$ (unter der Annahme von $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle). Der «Zuverlässigkeitsfaktor» nach DE WOLFF [4] für die angegebene Indizierung (unter Berücksichtigung der systematischen Auslöschung aller Reflexe mit $(k+l) \neq 2n$) beträgt $M_{20} = 14,5$. Feinbereichselektronenbeugungen ergeben ein pseudo-hexagonales Diagramm mit $a = 3,11 \text{ \AA}$. Im Elektronenmikroskop lassen sich sehr dünne, in Richtung der b -Achse länglich verzerrte hexagonale Platten (110) bis zu 1μ Grösse abbilden.

Aus diesen Daten und der strukturellen Ähnlichkeit mit Zinkhydroxidchlorid lässt sich folgender Strukturvorschlag ableiten: Es handelt sich um eine Schichtstruktur mit Oktaederschichten a , b , wie sie Fig. 1 zeigt. In den Ecken der Oktaeder befinden sich OH^- -Ionen, in den Schwerpunkten Co^{2+} -Ionen. In dieser Anordnung fehlt jedoch systematisch jedes vierte Kobalt-Ion. Ober- und unterhalb dieser Kobalt-Leerstellen befindet sich je ein Zink-Ion, darüber und darunter ein weiteres OH^- -Ion, das in die Zwischenschicht hinein ragt. Das Zink befindet sich dadurch in tetraedrischer Koordination. Jede Elementarzelle enthält zwei dieser seitlich gegeneinander verschobenen Schichten. Demnach beträgt der Schichtabstand $(c \cdot \sin\beta)/2 = 7,59 \text{ \AA}$. Der Raum zwischen den Schichten wird durch die dem Zink koordinierten OH^- -Ionen und durch die Kristallwassermolekeln beansprucht.

In Fig. 2 ist die Projektion der beschriebenen Struktur entlang a schematisch dargestellt. Dieses Strukturmodell vermag die pseudo-hexagonale Feinbereichselektronenbeugung, das monoklin indizierte RÖNTGEN-Pulverdiagramm sowie die beobachtete Morphologie der Kristalle befriedigend zu erklären.

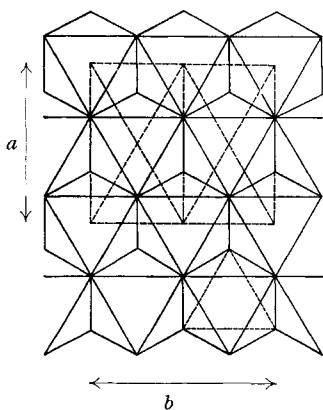


Fig. 1. Oktaederschicht der OH^- -Ionen in Kobalt-Zink-Hydroxid

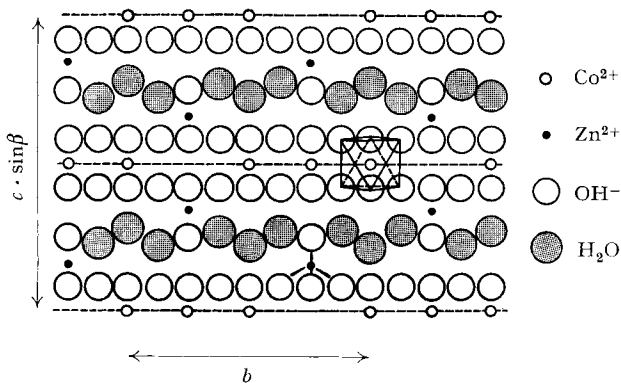


Fig. 2. Projektion der vorgeschlagenen Struktur entlang der a -Achse (in c -Richtung um einen Faktor zwei verkürzt dargestellt)

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sei für seine Unterstützung im Rahmen des Projektes Nr. 4790.2 bestens gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH & H. FLASCHKA, «Die komplexometrische Titration», S. 209, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1965.
 [2] W. FEITKNECHT & W. LOTMAR, *Helv.* 78, 1369 (1935).
 [3] W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* 175, 21 (1961).
 [4] P. M. DE WOLFF, *J. appl. Crystallogr.* 1, 108 (1968).

205. Photochemische Reaktionen

48. Mitteilung [1]

Photolytische Substitutionen von Aromaten mit α -SulfonyloxyketonenVorläufige Mitteilung¹⁾von A. Tuinman, S. Iwasaki [2]²⁾, K. Schaffner und O. Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. X. 68)

Summary. Photo-excited arenes have been found to initiate a substitution reaction in which the sulfonyloxy group of α -sulfonyloxyketones is displaced, and the corresponding β -aryketones are formed. Evidence is presented that the electronically excited arene need not be involved directly in the substitution step. It would seem to be more likely that upon interaction with the sulfonyloxyketone a reactive species derived from the latter is produced which is capable of aromatic substitution.

Photoangeregte Aromaten können mit α -Sulfonyloxyketonen unter Ausbildung entsprechender β -Arylketone reagieren, wobei sich sowohl inter- als auch intramolekulare Varianten dieses Reaktionstypus realisieren lassen. Die Bestrahlung einer Lösung des Mesyloxy-Steroidketons **1** und von Naphtalin (**2**) in Methylenchlorid ($0,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ an **1** und $3,9 \text{M}$ an **2**) mit Licht von $2537 \text{ \AA}^{3a)}$ lieferte das Naphtylderivat **3** in 45-proz. Ausbeute⁴⁾. Aus den beiden Naphtyl-mesyloxyketonen **4** und **5** entstand das bisher noch unbekannte Benz[e]indan-2-on (**6**) [Ausbeuten: **4** (in Äther) \rightarrow **6**: 22%⁴⁾; **5** (in Acetonitril) \rightarrow **6**: 56%⁴⁾]. In zwei parallel ausgeführten Bestrahlungsversuchen mit je $1,49 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Lösungen von **4** und **5** in Acetonitril und $2537 \text{ \AA}^{3a)}$ wurde die Produktausbildung bis zu einem Umsatz von ca. 40% zeitlich verfolgt, indem im Reaktionsgemisch die 3245-Å-Absorptionsbande von **6** periodisch ausgemessen wurde. In beiden Fällen ergab sich eine lineare Beziehung zwischen der Produkt-Konzentration [**6**] und der Anzahl der von **4** bzw. **5** absorbierten Lichtquanten. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von **4** \rightarrow **6** betrug ca. 75% derjenigen von **5** \rightarrow **6** (Messpunkte bei einem Umsatz von etwa 6%).

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll später in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ SYNTAX-Stipendiat 1965–1967.

³⁾ Lichtquellen: a) Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20; – b) Hg-Hochdruckbrenner Q 81 + Pyrex/Anisol-Filterkombination; beide QUARZLAMPEN GMBH., Hanau.

⁴⁾ Berechnet auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Der Umsatz an Mesyloxyketon betrug in den betreffenden Versuchen mit **1** ca. 48%, mit **4** ca. 93%, mit **5** ca. 91%, mit **2** + **8** ca. 41%, mit **2** + **9** ca. 90% und mit **8** + **10** ca. 84%.