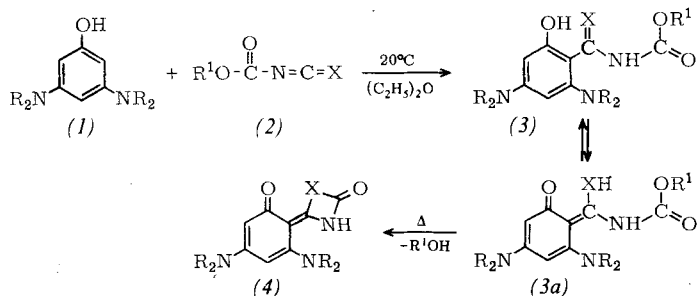


Reaktion von Isocyanato- und Isothiocyanatoformiaten mit aktivierten Phenolen^[1]

Von F. Effenberger und R. Niess^[*]

In den aus Phloroglucin mit sekundären Aminen zugänglichen 3,5-Bis(dialkylamino)phenolen (1)^[2] macht sich der Einfluß der zueinander in *m*-Stellung angeordneten positiv elektromeren Substituenten in einer erhöhten Reaktionsfähigkeit der Ring-Kohlenstoffatome gegenüber elektrophilen Agentien stark bemerkbar.

So reagieren Isocyanatoformiate (2), X = O, und Isothiocyanatoformiate (2), X = S, schon bei Raumtemperatur unter ausschließlicher C-Acylierung zu (3) bzw. (3a). Eine Acylierung in *p*-Stellung ist ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.



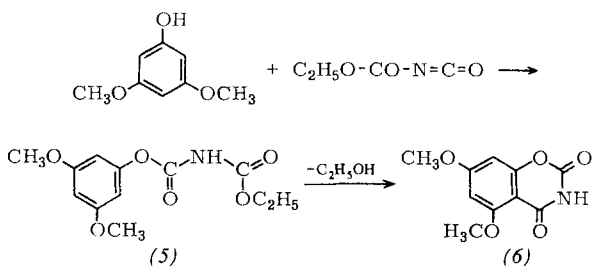
Die Verbindungen (1) und (2) werden in wasserfreiem Äther gelöst und im Molverhältnis 1:1 bei 20 °C zusammengegeben. Nach zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur wird auf -20 °C abgekühlt und nach ca. 12 Std. von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt.

R-N-R	R ¹	X	(3a)		(4)	
			Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)
Piperidino-	CH ₃	O	77,5	156–157	94	247–248
Piperidino-	C ₂ H ₅	O	80	155–157	84,5	247–248
Piperidino-	C ₂ H ₅	S	87	ca. 148	87	220–221
Dimethylamino-	CH ₃	O	100	125–127	80	223–224
Dimethylamino-	C ₂ H ₅	S	87,5	110–111	100	221–223

Während die Aminophenole (1) in benzoider Form vorliegen, kommt den Acylierungsprodukten auf Grund der spektroskopischen Befunde die tautomere Chinonmethid-Struktur (3a) zu. Nicht tautomeriefähige Chinonmethide mit ω,ω-Heterosubstituenten sind nach Arbeiten von Gompper et al.^[3] verhältnismäßig stabil. Möglicherweise sind für die Stabilisierung von (3a) zusätzlich Wasserstoffbrücken verantwortlich zu machen.

Erhitzt man die Acylierungsprodukte (3a) über ihren Schmelzpunkt, so entstehen unter intramolekularer Alkoholabsaltung 1,3-Oxazetidin-2-one (4), X = O, bzw. 1,3-Thiazetidin-2-one (4), X = S. Außer den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung und der Elementaranalyse sind die ¹H-NMR- und die UV-Spektren für Struktur (4) beweisend.

In Gegensatz zu den Bis(dialkylamino)phenolen (1) reagiert der weniger aktivierte Phloroglucin-dimethyläther mit (2),



X=O, R'=C₂H₅, ausschließlich unter O-Acylierung zum Urethan (5), das beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls Alkohol absplattet und in das Benzoxazin-Derivat (6) übergeht.

Auch andere Phenole lassen sich so zu Benzoxazinen (6) umsetzen.

Eingegangen am 23. März 1967 [Z 477]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dr. R. Niess
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart-N, Azenbergstraße 14

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

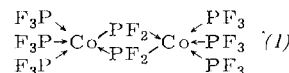
[2] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 1967, im Druck.

[3] R. Gompper, R. R. Schmidt u. E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965); R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965); R. Gompper u. R. R. Schmidt, ibid. 98, 1385 (1965).

PF₂-Brücken in Metallkomplexen^[1]

Von Th. Kruck und W. Lang^[*]

Bei der Suche nach mehrkernigen, über PF_n-Gruppen (n = 1 bis 3) verbrückten Metallkomplexen konnten wir in dem bereits mehrfach untersuchten^[2] System Kobalt(II)-jodid/PF₃-Druck erstmals die Entstehung von Metalltrifluorphosphin-Komplexen mit PF₂-Brücken nachweisen. Als erster Vertreter einer speziell bei Übergangsmetallen ungerader Ordnungszahl zu erwartenden Verbindungsreihe des Typs [(PF₃)_nM(PF₂)₂] wurde das diamagnetische, edelgaskonfigurierte Bis(μ-difluorophosphido)-hexakis(trifluorphosphin)-dikobalt (1) isoliert und charakterisiert. Die Verbindung bildet sich neben einem weiteren Zweikernkomplex bei der Reaktion von wasserfreiem CoJ₂ und Cu-Pulver (Molverhältnis



1:10) mit 400 atm Trifluorphosphin oberhalb 170 °C (15 Std.) in etwa 30 % Ausbeute. Die ölige, tiefrote Flüssigkeit erstarrt bei 25 °C und läßt sich bei ca. 50 °C/10⁻³ Torr destillieren. Sie ist in polaren und unpolaren organischen Solventien löslich und gegen Luftsauerstoff einige Tage beständig. Beachtlich ist die thermische Stabilität, denn im zugeschmolzenen Röhrchen zersetzt sie sich erst ab 200 °C unter Dunkelfärbung.

Die im IR-Spektrum der in Pentan gelösten Substanz bei 909 (m, Sch), 901 (sst), 858 (sw, Sch) und 855 cm⁻¹ (st) auftretenden P-F-Valenzfrequenzen liegen in einem Bereich, der bisher als charakteristisch für endständige PF₃-Gruppen angesehen wurde. Sie beweisen also nicht das Vorliegen von PF₂-Brücken, doch konnte deren Existenz vor allem durch massenspektroskopische und NMR-Untersuchungen^[3] gesichert werden.

Aus dem Massenspektrum (Atlas-CH-4, 15–70 eV) ergibt sich das Molekulargewicht zu 784, wodurch zusammen mit den analytischen Daten (Co:P:F = 2:7,95:22,4) die Summenformel Co₂P₈F₂₂ bewiesen wird. Außerdem zeigt sich, daß bei der Anregung durch Elektronen nicht zu hoher Energie stufenweise sechs PF₃-Gruppen unter Bildung der Ionen [(PF₃)_{6-n}Co₂(PF₂)₂][⊕] (n = 0 bis 6) abgespalten werden. Die hohe relative Intensität einer Spitze bei 256 Masseneinheiten demonstriert ebenfalls die beachtliche Stabilität der Gruppierung Co₂(PF₂)₂.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum (Spektrospin-KIS-2, 60 MHz, Reinstanz bei 26 °C, Standard: CCl₃F extern) treten zwei Gruppen von Signalen auf, von denen eine (δ = +13,2 ppm) in dem für Metalltrifluorphosphin-Komplexe mit endständigen PF₃-Gruppen üblichen Bereich liegt, die andere hingegen um weitere 33,8 ppm nach höheren Feldstärken verschoben ist. Auf Grund der Lage und der Intensität sind die Signale der zweiten Gruppe den F-Atomen von zwei PF₂-Brücken zuzuordnen. Im Einklang damit stehen Feinstruk-

turuntersuchungen, die zeigen, daß die ^{19}F -Signale der Brückenfluoratomen infolge Kopplung mit den P-Kernen der sechs endständigen PF_3 -Liganden jeweils zum Septett aufgespalten sind. Die Kopplungskonstante $^3\text{J}_{\text{P-F}}$ liegt mit 28 Hz in einer auch bei anderen Systemen gefundenen Größenordnung. Ferner ergeben sich aus dem Spektrum die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{P-F}}$ für die endständigen PF_3 -Gruppen zu ca. 1330 Hz und für die PF_2 -Brücken zu ca. 1230 Hz.

Alle diese Ergebnisse sprechen für einen Molekülbau gemäß (1) mit nahezu planarer Anordnung des $\text{Co}(\text{PF}_2)_2\text{Co}$ -Vier-ringes. Über die Stellung der PF_3 -Liganden lassen sich vorläufig keine sicheren Angaben machen, doch deutet die geringe Zahl der P-F-Valenzfrequenzen auf eine hohe Symmetrie der Gesamtstruktur hin.

Eingegangen am 20. März 1967 [Z 475a]

[*] Prof. Dr.-Th. Kruck und Dr. W. Lang
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicherstraße 47

[1] XVIII. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. — XVII. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Engelmann, Angew. Chem. 78, 820 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 836 (1966).

[2] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965); Z. anorg. allg. Chem. 343, 181 (1966).

[3] Herrn Dipl.-Chem. H. Glinka danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Dipl.-Chem. P. Junkes für die ^{19}F -NMR-Untersuchungen.

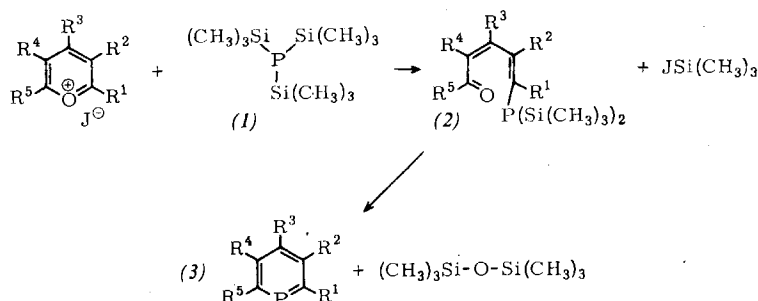
Eine neue Synthese von Derivaten des Phosphabenzols

Von G. Märkl, F. Lieb und A. Merz[*]

Aus Silylphosphinen und Alkylhalogeniden gebildete Phosphoniumsalze lassen sich normalerweise nicht isolieren. Sie zerfallen in Alkylphosphine und Halogensilane^[1].

Nach diesem Prinzip reagiert Tris(trimethylsilyl)phosphin^[2] (1) mit Pyrylium-jodiden (Fluoroborate und Perchlorate sind wegen der geringen Nucleophilie der Anionen nicht brauchbar) zu Trimethyljodsilan und dem unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbaren Bis(trimethylsilyl)phosphin (2)^[3], das dann unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan den Ring zum substituierten Phosphabenzol (3) schließt.

Im Gegensatz zur Synthese von 2,4,6-Triphenylphosphabenzol aus Pyryliumsalz und Tris(hydroxymethyl)phosphin in siedendem Pyridin^[4] ist hier ein basisches Lösungsmittel nicht



$\text{R}^1 = \text{R}^5$	R^2	R^3	R^4	(3), Fp [°C]	(3), Ausb. [%]	(3), λ_{max} (ε) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
C_6H_5	H	C_6H_5	H	172–173	45	278 (41 000) [4]
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	209–210	41	270 (28 000)
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	253–254	51	258 (32 700)
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	H	133–134	62	283 (25 400) [a]
C_6H_5	H	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	H	106	35	283 (36 200)
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	H	136–137	45	292 (40 200)
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	H	105–106	37	299 (46 600)

[a] Schulter.

erforderlich. Reaktionswasser wird nicht gebildet. Die Ausbeuten an Phosphabenzol liegen im Vergleich zur Synthese mit Tris(hydroxymethyl)phosphin durchweg höher.

2,4,6-Triphenylphosphabenzol:

1,1 g (2,5 mmol) 2,4,6-Triphenylpyrylium-jodid in 15 ml wasserfreiem Acetonitril werden mit 0,7 g (2,8 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin versetzt und unter Reinststickstoff 20 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird an Al_2O_3 mit Benzol chromatographiert. Ausbeute: 365 mg, Fp = 172–173 °C nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Äthanol (1:3 v/v).

Eingegangen am 28. März 1967 [Z 479]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl, cand. chem. F. Lieb und
cand. chem. A. Merz
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] G. Fritz, G. Becker u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 78, 80 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 53 (1966).

[2] A. J. Leffler u. E. G. Teach, J. Amer. chem. Soc. 82, 2710 (1960); G. W. Parshall u. R. U. Lindsey, ibid. 81, 6273 (1959); A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborowskii, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 135, 843 (1960); Chem. Abstr. 55, 13301 (1961).

[3] Anmerkung bei der Korrektur: (1) reagiert schon bei Raumtemperatur mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluoroborat/Lithiumbromid in Acetonitril zu 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (Ausb. 39%; bei Siedetemp. 62%). Bei der Einwirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-Si}(\text{CH}_3)_3$ auf das 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz ist das der Zwischenstufe (2) entsprechende Phosphin isolierbar.

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

Niedrigschmelzende nematische Phasen zur Aufnahme von NMR-Spektren orientierter Moleküle

Von H. Spiess und J. Belloni-Jourdan[*]

Die Aufnahme hochaufgelöster Kernresonanzspektren in der nematischen Phase kristalliner Flüssigkeiten gelöster Proben bietet die Möglichkeit, relative Atomabstände, Bindungswinkel, die Anisotropie der chemischen Verschiebung, Vorzeichen der skalaren Kopplungskonstanten und zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen Gast- und Wirtmolekülen zu bestimmen^[1].

Die relativ hohe Schmelztemperatur (70 bis 80 °C) der kristallinen Flüssigkeiten bereitete bisher jedoch experimentelle