

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

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.

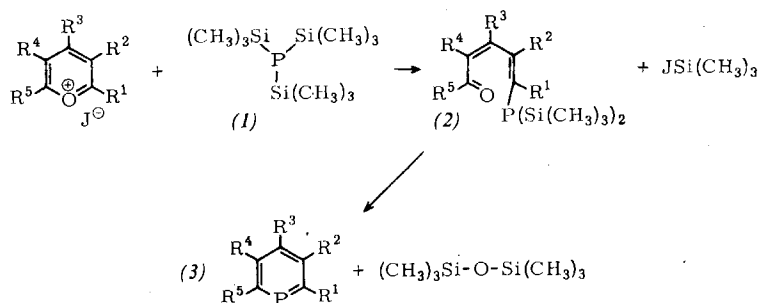
[4] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

Niedrigschmelzende nematische Phasen zur Aufnahme von NMR-Spektren orientierter Moleküle

Von H. Spiessacke und J. Bellion-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



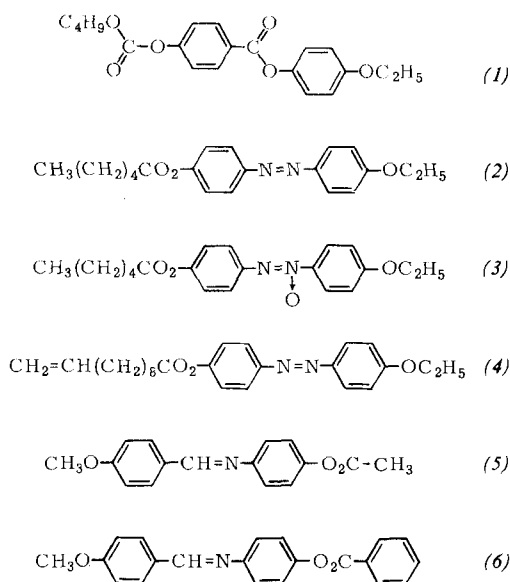
$\text{R}^1 = \text{R}^5$	R^2	R^3	R^4	(3), Fp [°C]	(3), Ausb. [%]	(3), λ_{max} (ε) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
C_6H_5	H	C_6H_5	H	172–173	45	278 (41 000) [4]
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	209–210	41	270 (28 000)
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	253–254	51	258 (32 700)
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	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.

Schwierigkeiten. So ist die Orientierung des Gastmoleküls in der nematischen Wirtsubstanzen – und damit die NMR-Linienbreite – stark temperaturabhängig, was ein sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur (ca. $\pm 0,1^\circ\text{C}$) im Probenraum erfordert^[2]. Hinzu kommt, daß niedrigsiedende Verbindungen bei den Temperaturen, die zum Übergang in die isotrope Schmelze notwendig sind ($> 120^\circ\text{C}$), unter zu hohem Druck gehalten werden müssen. Insbesondere die aus theoretischen Gründen besonders interessanten Spektren einfacher Gase waren wegen dieser Nachteile experimentell noch nicht untersucht worden.

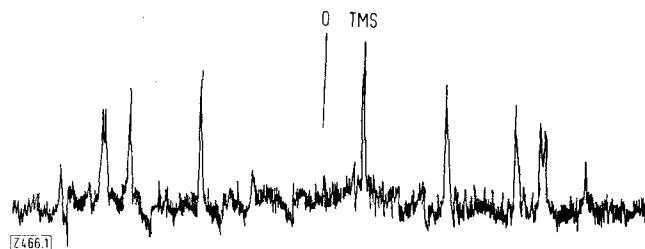
Benutzt man jedoch eutektische Mischungen (siehe Tabelle) kristalliner Flüssigkeiten, so gelingt es, den Schmelzpunkt auf 30 bis 40°C herabzusetzen. Mit solchen Wirtsubstanzen hergestellte Proben lassen sich in einem normalen Thermostaten äquilibrieren und können dann in einem gewöhnlichen Kernresonanz-Probenkopf bei 34°C untersucht werden.

Als Komponenten eutektischer Gemische sind geeignet^[3]:



Bis auf die Schiff'schen Basen (5) und (6) sind alle Verbindungen chemisch relativ indifferent, so daß in ihnen auch reaktive Gase, z.B. H^{13}CN , Äthylen, Acetylen, untersucht werden können.

Mischung 80:20 (Mol.-%)	Fp ($^\circ\text{C}$)	Klärpkt. ($^\circ\text{C}$)
(1):(2)	41	108
(1):(3)	48	114
(1):(4)	39	91
(1):(5)	29	78
(1):(6)	44	114



Als Beispiel mag das 60 MHz-Spektrum von 20 Mol-% Allen in einer Mischung von 60 Mol-% (1) und 20 Mol-% (2) dienen. (Innerer Standard: TMS). Die höhere Viskosität der Schmelze bei 34°C macht sich noch nicht störend auf die Linienbreite (bei allen Linien 6 Hz) bemerkbar. Das symmetrische Spektrum enthält fünf Linienpaare (Abstände vom Zentrum: 901, 1414, 1591, 1613, 1922 Hz; TMS bei 276 Hz) und ist folgendermaßen zu interpretieren: Durch die Symmetrie der Punktgruppe D_{2d} bedingt, treten im Spektrum nur zwei verschiedene Kopplungskonstanten für die direkte Dipol-Dipol-Kopplung auf^[4]: $B_{13} = -1414/1,5 = -944$ Hz; $B_{12} = -1414 + 901/3$ bzw. $-1922 + 1414/3 = 170$ Hz. Daraus folgt für die Moleküllängsachse ein Ordnungsgrad $S_{12} = 0,03$ ($S_{13} = -0,027$). Das Vorzeichen ist durch die Verschiebung zu höherer Feldstärke beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase bestimmt. Die indirekte Kopplung zwischen den geminalen Protonen der Methylengruppen verursacht die Aufspaltung der Linien bei 1602 Hz; $J_{12} = -22/3 = -7,3$ Hz.

Eingegangen am 20. Februar 1967, ergänzt am 14. März 1967 [Z 466]

[*] Dr. H. Spiesecke und Mlle. J. Bellion-Jourdan
Europäische Atomgemeinschaft(Euratom)
Gemeinsames Forschungszentrum, Magnetische Resonanz
Ispra (Italien)

- [1] A. Saupe u. G. Englert, Physic. Rev. Letters 11, 462 (1963).
[2] A. Saupe, Z. Naturforsch. 20a, 572 (1965).
[3] E. Schroeter, Dissertation, Universität Halle, 1927.
[4] G. Englert u. A. Saupe, Z. Naturforsch. 19a, 172 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Nicotinamid-*N*-oxid, ein biologisches Oxidationsmittel

Von S. Chaykin^[*]

Xanthin-Oxidase aus Schweineleber katalysiert die Reduktion von Nicotinamid-*N*-oxid^[1]. Reduktionsmittel können reduziertes Nicotin-adenin-dinucleotid (NADH), Hypoxanthin oder Xanthin sein. Da das Enzym auch Reaktionen mit Oxidationsmitteln katalysiert, die nur Elektronenakzeptoren sind, ist angenommen worden, daß das Oxidationsmittel bei der Oxidation des Xanthins immer nur als Elektronenakzeptor wirkt. Wasser sollte der Sauerstoff-Donator sein, wenn ein solcher benötigt wird. Nicotinamid-*N*-oxid wirkt zwar bei der Oxidation des NADH als Elektronenakzeptor, aber es bestand die Möglichkeit, daß es bei der Oxidation von

Hypoxanthin oder Xanthin auch Sauerstoff-Donator ist. Diese Möglichkeit wurde mit ^{18}O -markierten Oxidationsmitteln geprüft.

Wird Xanthin in einer Atmosphäre von $^{18}\text{O}_2$ zu Harnsäure oxidiert, so enthält diese kein ^{18}O . Führt man die Oxidation dagegen in H_2^{18}O unter $^{16}\text{O}_2$ aus, so tritt das ^{18}O in der Harnsäure auf. Bei Verwendung von ^{18}O -Nicotinamid-*N*-oxid wird der Sauerstoff direkt auf das Xanthin übertragen, man findet bis zu 0,67 g-Atom ^{18}O pro mol Harnsäure. In geringerem Maß wirkt das *N*-Oxid auch als Elektronenakzeptor: Nach der Oxidation mit unmarkiertem *N*-Oxid in Gegenwart von H_2^{18}O findet man 0,18 g-Atom ^{18}O pro mol Harnsäure.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Xanthin-Oxidase aus Milch und Leber erhalten. Falls die Eigenschaften des Nicotinamid-*N*-oxids typisch für heterocyclische *N*-Oxide im allgemeinen sind, so hätte man in diesen Verbindungen biologische Oxidationsmittel, und es sollte geprüft werden, ob sie nicht auch als elektrophile Hydroxylierungsmittel wirken können.

[GDCh-Ortsverband Südbaden-Württemberg,
am 11. November 1966 in Freiburg]

[VB 49]

[*] Prof. Dr. S. Chaykin
z. Zt. Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] K. N. Murray u. S. Chaykin, J. biol. Chemistry 241, 3468 (1966).