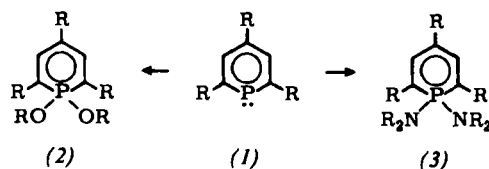


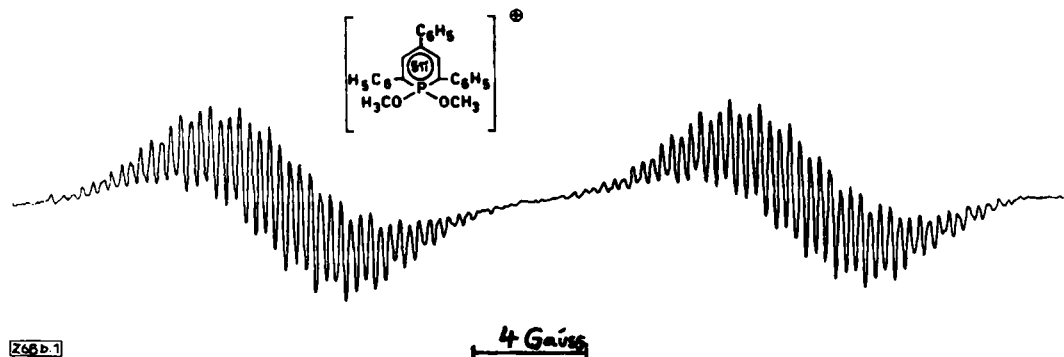
aber signifikant von der Planarität ab (Abweichungen von der C²PC⁴-Ebene: C¹ -0.11, C³ 0.07, C⁵ -0.02 Å). Die drei Bindungen zu den Phenylringen ragen etwas aus der C²PC⁴-Ebene heraus (C⁸ -0.33, C¹⁴ 0.17, C²⁰ -0.20 Å). Wie in den Phosphorinen (1)^[2,3] ist der C—P—C-Bindungswinkel mit 107° relativ klein; bemerkenswert ist die symmetrische Variation der übrigen Zentralring-Innenwinkel.

Die O¹PO²-Ebene steht senkrecht auf der C¹PC⁵-Ebene. Der O¹—P—O²-Winkel ist mit 93° erstaunlich klein. Die P—OCH₃-Bindungsabstände (1.57 und 1.59 Å) kommen an Phosphorsäureestern gefundenen P—OR-Abständen nahe.

Die Länge der C—P-Bindungen spricht für die Beteiligung von Phosphor-d-Orbitalen an diesen Bindungen. Aus der Fast-Planarität des Zentralringes I und aus seinen Dimensionen kann auf seine Aromatizität geschlossen werden. Die drei Bindungen zwischen den Ringen haben die einer C(sp²)-C(sp²)-Einfachbindung entsprechende Länge. Die Phenylringe sind gegenüber der Zentralringebene verdreht;



Eine weitere Reaktion dieses Typs ist die Umsetzung von Phosphorinen mit Tetraphenylhydrazin. Aus 2,4,6-Triphenylphosphorin und dem beim Erwärmen aus dem Hydrazin gebildeten Radikal Diphenylaminyl entsteht als Vertreter der neuen Verbindungen (3) das 1,1-Bis(diphenylamino)-2,4,6-triphenylphosphorin, fluoreszierende gelbe Kristalle mit Fp = 179°C (³¹P-NMR: δ -29.5 ppm [δ H₃PO₄ = 0], J_{P-H} 3,5 = 36 Hz, in Pyridin; UV: λ_{max} (ε): 439 (8.45·10³), 330 nm (1.9·10⁴) in Cyclohexan). Auch bei dieser Reaktion läßt sich das Radikal-Kation des Phosphorins ESR-spektroskopisch nachweisen.



die Anordnung ist nicht-propellerartig. Die C—C-Abstände in den Ringen II und III sind innerhalb der Fehlergrenzen normale aromatische Bindungslängen. In Ring IV dagegen werden — bedingt durch hohe thermische Bewegung dieses Ringes — unrealistische Abstände (1.28 bis 1.45 Å) beobachtet.

Eingegangen am 25. Juli 1969 [Z 68a]

[*] Dr. U. Thewalt

Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg/Lahn, Deutschhausstraße 10

[1] K. Dimroth u. W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968).

[2] J. C. J. Bart u. J. J. Daly, Angew. Chem. 80, 843 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 811 (1968).

[3] W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis u. K. Dimroth, Tetrahedron Letters 1968, 6227.

[4] Herrn Dr. Städe sei für die Züchtung der Kristalle gedankt.

[5] J. Karle u. I. L. Karle, Acta crystallogr. 21, 849 (1966).

[6] J. C. J. Bart, Angew. Chem. 80, 697 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 730 (1968); J. C. J. Bart, J. chem. Soc. (London) B 1969, 350.

Neue Radikalreaktionen mit Phosphorinen

Von K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe und F.W. Steuber [*]

Bei der Oxidation von 2,4,6-trisubstituierten Phosphorinen (1) mit Quecksilber(II)-acetat in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen entstehen Verbindungen mit vierbindigem Phosphor, 1,1-Dialkoxy- bzw. 1,1-Diaryloxy-phosphorine^[1] (2). Nach unseren Vorstellungen verlaufen derartige Reaktionen im ersten Schritt über das Radikal-Kation des Phosphorins^[2,3].

Mit 2,4,6-Triphenylphenoxy als Oxidationsmittel und dem hieraus entstehenden Phenolat als Reaktionspartner konnten wir jetzt ebenfalls 1,1-Diaryloxyphosphorine darstellen, so durch Umsetzung von 2,4,6-Triphenylphosphorin mit 2,4,6-Triphenylphenoxy im Molverhältnis 1:2 das 1,1-Bis(2,4,6-triphenylphenoxy)-2,4,6-triphenylphosphorin.

Den Verbindungen vom Typ (2) und (3) muß —, wie eine Kristallstrukturanalyse zeigt^[4] — ein aromatisches System mit einer spd-Hybridisierung am vierbindigen Phosphor zugrunde liegen.

Hiermit stimmt auch überein, daß sich (2) und (3) leicht zu neuartigen, stabilen Radikal-Kationen sowohl elektrolytisch als auch mit Blei(IV)-benzoat oxidieren lassen. Als Beispiel ist das ESR-Spektrum des Radikal-Kations von 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenylphosphorin (|a_P| = 18.4 Gauss) abgebildet. Genau das gleiche Spektrum gibt auch das Radikal-Kation von 1,1-Bis(trideuteriomethoxy)-2,4,6-triphenylphosphorin.

Das bedeutet, daß sich die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im wesentlichen auf das aromatische System beschränkt.

1,1-Bis(2,4,6-triphenylphenoxy)-2,4,6-triphenylphosphorin

Zu 1.1 g (3.4 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin in 20 ml Benzol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.2 g (6.8 mmol) 2,4,6-Triphenylphenoxy in 20 ml Benzol getropft. Das Gemisch wird 2 Std. lang gerührt. Ausbeute: 1.6 g (48 %) gelbe Kristalle. Fp = 249–251°C; UV: λ_{max} (ε): 425 (1.32·10⁴), 323 (1.70·10⁴), 251 nm (9.20·10⁴) in Cyclohexan.

1,1-Bis(diphenylamino)-2,4,6-triphenylphosphorin

324 mg (1 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin und 390 mg (1.16 mmol) Tetraphenylhydrazin werden 2 Std. in 30 ml trockenem Benzol erhitzt. Danach wird das Benzol abgezogen, der dunkelgrün-fluoreszierende, zähflüssige Rückstand in wenig Benzol/n-Hexan aufgenommen und an einer SiO₂-Säule chromatographiert. Das so gereinigte Produkt läßt sich aus Äthanol/Aceton umkristallisieren; Fp = 179°C (Zers.). Ausbeute: 340 mg (52 %).

Eingegangen am 28. Juli 1969 [Z 68b]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, cand. chem. A. Hettche, Dr. W. Städe und Dr. F. W. Steuber
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth u. W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968).

[2] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

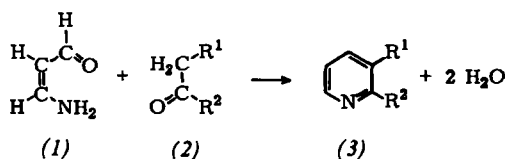
[3] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[4] U. Thewalt, Angew. Chem. 81, 783 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 10 (1969).

Einstufige Pyridinsynthesen mit 3-Aminoacrolein und Carbonylverbindungen

Von E. Bretmaier und E. Bayer^[*]

3-Aminoacrolein (1)^[1,2] cyclokondensiert mit Carbonylverbindungen vom Typ (2) zu Pyridinderivaten vom Typ (3); R¹ und R² können auch Teile eines Ringes sein.



	R ¹	R ²	Pyridinderivat	Kp (°C/12 Torr)	Ausb. (%)	Lit.
(a)	COOC ₂ H ₅	CH ₃	2-Methyl-3-pyridin-carbonsäure-äthylester	107–108	50	[3]
(b)	COCH ₃	CH ₃	3-Acetyl-2-methylpyridin	104–105	55	[4]
(c)	—(CH ₂) ₄ —		5,6,7,8-Tetrahydrochinolin	98–99	20	[5]

Die Cyclokondensation verläuft unter Bildung einer Schiff-basischen Base zwischen der Aminogruppe von (1) und der Carbonylgruppe von (2), verbunden mit einer Knoevenagel-Reaktion zwischen der Formylgruppe von (1) und der Methylengruppe von (2).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.05 mol 3-Aminoacrolein (1)^[1,2] werden mit 0.06 mol einer Carbonylverbindung (2) unter Zusatz von 50 mg Ammoniumacetat 12 Std. unter Rückfluß und Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 110°C erhitzt. Das ölige Reaktionsgemisch gießt man in 100 ml Äther. Die ätherische Lösung wird nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Filtration im Vakuum eingedampft und der Rückstand bei 12 Torr fraktioniert.

Die Struktur der auf diese Weise erhaltenen Pyridine (3a)–(3c) läßt sich anhand der ¹H-NMR-Spektren sicherstellen.

Eingegangen am 8. August 1969 [Z 69]

[*] Dr. E. Bretmaier und Prof. Dr. E. Bayer
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] A. P. Skoldinow, T. V. Protopova u. V. T. Klimko, UdSSR-Pat. 136351 (1961); Chem. Abstr. 56, 3359 (1962).

[2] E. Bretmaier, unveröffentlichte Arbeitsvorschrift.

[3] N. Sperber, M. Sherlock, D. Papa u. D. Kendler, J. Amer. chem. Soc. 81, 704 (1959).

[4] A. Dornow u. W. Schacht, Chem. Ber. 82, 117 (1949).

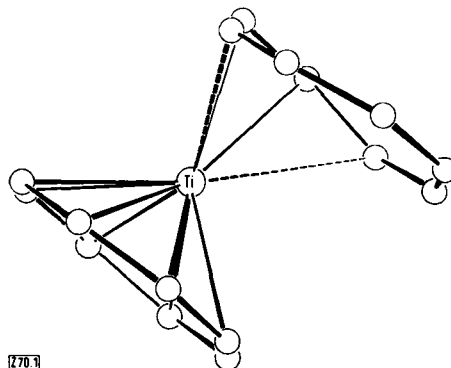
[5] S. Tsushima u. S. Sudzuki, J. chem. Soc. Japan 64, 1295 (1943).

Zur Kristallstruktur von Bis(cyclooctatetraen)titan

Von H. Dietrich und M. Soltwisch^[*]

Der von Breil und Wilke^[1] synthetisierte violette π -Komplex Bis(cyclooctatetraen)titan kristallisiert monoklin, Raumgruppe Pb (C₂^h), mit a = 7.00, b = 12.26, c = 7.92 Å, γ = 114.85°; V = 617 Å³; Z = 2; d₁₀ = 1.378 g/cm³.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur nahmen wir Röntgenbeugungsdaten mit einem Zählrohrdiffraktometer und gefilterter CuK α -Strahlung auf.



Das Molekül enthält einen ebenen und einen gewellten Cyclooctatetraen-Ring. Der ebene Ring (C–C-Abstände 1.41 ± 0.02 Å^[2]) hängt symmetrisch am Titanatom (alle Ti–C-Abstände 2.32 ± 0.02 Å^[2]) während der gewellte Ring über nur vier Kohlenstoffatome mit dem Titanatom verbunden ist. In der Abbildung sind die zwei kürzesten Ti–C-Abstände (je 2.2 Å) durch ausgezogene Linien angedeutet, die zwei längeren (je 2.5 Å) gestrichelt. Die Koordination des Titanatoms hat damit große Ähnlichkeit mit der im Tris(cyclooctatetraen)ditan^[1,3] wo allerdings die beiden kürzesten Ti–C-Abstände zum gewellten Ring um etwa 0.1 Å länger sind.

Ein Teil der Moleküle im Kristall ist statistisch ungeordnet. Es scheint so, als ob noch eine zweite Molekülform vorkommt, in der der gewellte Ring über nur drei C-Atome mit dem Ti-Atom in Wechselwirkung steht (kürzester Ti–C-Abstand 2.2 Å). Der Fehler-Index beträgt gegenwärtig R = 10%.

Eingegangen am 31. Juli 1969 [Z 70]

[*] Dr. H. Dietrich und M. Soltwisch
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] H. Breil u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 942 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 898 (1966). Wir danken Herrn Prof. Wilke für Bis(cyclooctatetraen)titan-Kristalle.

[2] Als Fehlergrenze ist 2 σ angegeben.

[3] H. Dietrich u. H. Dierks, Angew. Chem. 78, 943 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 899 (1966); H. Dierks u. H. Dietrich, Acta crystallogr. B 24, 58 (1968).

Über N-Halogenimidoschwefeldifluoride und N,N'-Dihalogenchwefeldiimide

Von K. Seppelt und W. Sundermeyer^[*]

N-Halogenimidoschwefeldifluoride (2) konnten bisher durch Umsetzung von Halogenen mit N-Fluorformyl-imidoschwefeldifluorid^[1], FC(O)NSF₂, in Gegenwart von Cäsiumfluorid oder mit Bis(difluorschwefel(IV)-amido)quecksilber^[2], Hg(NSF₂)₂, dargestellt werden.

Unsere Untersuchungen zur Spaltung von N-Halogen-bis(trimethylsilyl)äminen (1) mit Nichtmetallhalogeniden^[3]