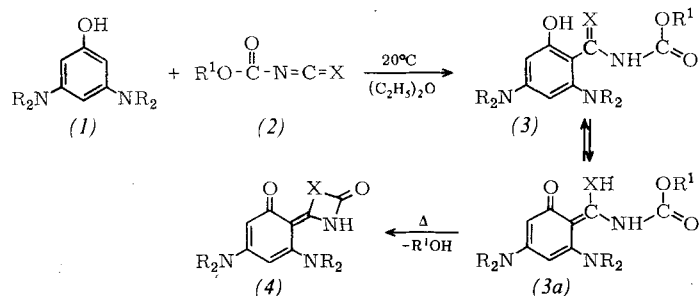


# Reaktion von Isocyanato- und Isothiocyanatoformiaten mit aktivierten Phenolen<sup>[1]</sup>

Von F. Effenberger und R. Niess<sup>[\*]</sup>

In den aus Phloroglucin mit sekundären Aminen zugänglichen 3,5-Bis(dialkylamino)phenolen (1)<sup>[2]</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.



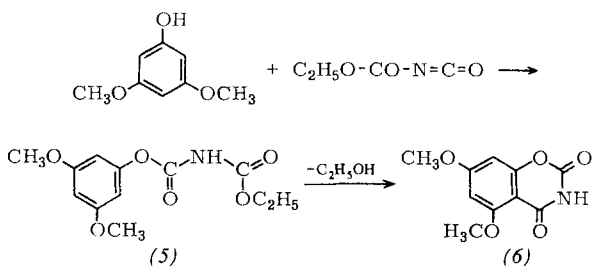
Die Verbindungen (1) und (2) werden in wasserfreiem Äther gelöst und im Molverhältnis 1:1 bei 20 °C zusammengegeben. Nach zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur wird auf -20 °C abgekühlt und nach ca. 12 Std. von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt.

R-N-R	R <sup>1</sup>	X	(3a)		(4)	
			Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)
Piperidino-	CH <sub>3</sub>	O	77,5	156–157	94	247–248
Piperidino-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	80	155–157	84,5	247–248
Piperidino-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	87	ca. 148	87	220–221
Dimethylamino-	CH <sub>3</sub>	O	100	125–127	80	223–224
Dimethylamino-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	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.<sup>[3]</sup> 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 Alkoholabspaltung 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 <sup>1</sup>H-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'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ausschließlich unter O-Acylierung zum Urethan (5), das beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls Alkohol abspaltet 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.

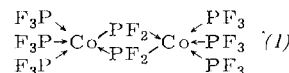
[2] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 1967, im Druck.

[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).

## PF<sub>2</sub>-Brücken in Metallkomplexen<sup>[1]</sup>

Von Th. Kruck und W. Lang<sup>[\*]</sup>

Bei der Suche nach mehrkernigen, über PF<sub>n</sub>-Gruppen (n = 1 bis 3) verbrückten Metallkomplexen konnten wir in dem bereits mehrfach untersuchten<sup>[2]</sup> System Kobalt(II)-jodid/PF<sub>3</sub>-Druck erstmals die Entstehung von Metalltrifluorphosphin-Komplexen mit PF<sub>2</sub>-Brücken nachweisen. Als erster Vertreter einer speziell bei Übergangsmetallen ungerader Ordnungszahl zu erwartenden Verbindungsreihe des Typs [(PF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>M(PF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 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 CoJ<sub>2</sub> 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<sup>-3</sup> 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<sup>-1</sup> (st) auftretenden P-F-Valenzfrequenzen liegen in einem Bereich, der bisher als charakteristisch für endständige PF<sub>3</sub>-Gruppen angesehen wurde. Sie beweisen also nicht das Vorliegen von PF<sub>2</sub>-Brücken, doch konnte deren Existenz vor allem durch massenspektroskopische und NMR-Untersuchungen<sup>[3]</sup> 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 Co<sub>2</sub>P<sub>8</sub>F<sub>22</sub> bewiesen wird. Außerdem zeigt sich, daß bei der Anregung durch Elektronen nicht zu hoher Energie stufenweise sechs PF<sub>3</sub>-Gruppen unter Bildung der Ionen [(PF<sub>3</sub>)<sub>6-n</sub>Co<sub>2</sub>(PF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup> (n = 0 bis 6) abgespalten werden. Die hohe relative Intensität einer Spitze bei 256 Masseneinheiten demonstriert ebenfalls die beachtliche Stabilität der Gruppierung Co<sub>2</sub>(PF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Spektrospin-KIS-2, 60 MHz, Reinstanz bei 26 °C, Standard: CCl<sub>3</sub>F extern) treten zwei Gruppen von Signalen auf, von denen eine (δ = +13,2 ppm) in dem für Metalltrifluorphosphin-Komplexe mit endständigen PF<sub>3</sub>-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 PF<sub>2</sub>-Brücken zuzuordnen. Im Einklang damit stehen Feinstruk-