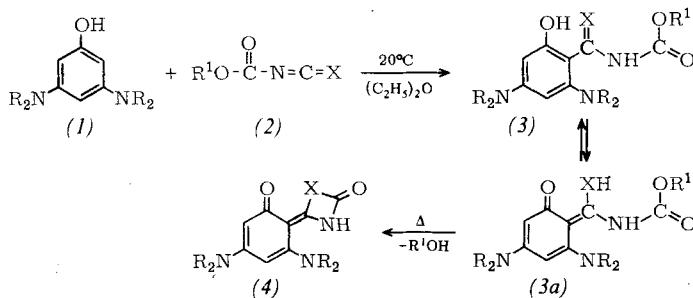


Reaktion von Isocyanato- und Isothiocyanatoformiaten mit aktivierten Phenolen^[1]

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 Isocyanatoformate (2), X = O, und Isothiocyanatoformate (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.



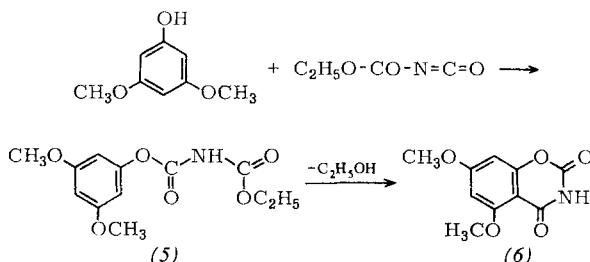
Die Verbindungen (1) und (2) werden in wasserfreiem Äther gelöst und im Molverhältnis 1:1 bei $20^\circ C$ zusammengegeben. Nach zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur wird auf $-20^\circ C$ abgekühlt und nach ca. 12 Std. von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt.

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 benzoïder 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 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 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 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.

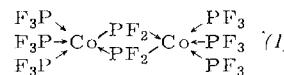
[2] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 1967, im Druck.

[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).

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 Metalltrifluorophosphin-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(trifluorophosphin)-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 Trifluorophosphin 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 zerstellt 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 Spalte bei 256 Masseneinheiten demonstriert ebenfalls die beachtliche Stabilität der Gruppierung Co₂(PF₂)₂.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum (Spektrospin-KIS-2, 60 MHz, Reinsubstanz bei 26 °C, Standard: CCl₃F extern) treten zwei Gruppen von Signalen auf, von denen eine (δ = +13,2 ppm) in dem für Metalltrifluorophosphin-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 Feinstruktur-