

turuntersuchungen, die zeigen, daß die ^{19}F -Signale der Brückenfluoratome infolge Kopplung mit den P-Kernen der sechs endständigen PF_3 -Liganden jeweils zum Septett aufgespalten sind. Die Kopplungskonstante $^3\text{J}_{\text{P}-\text{F}}$ liegt mit 28 Hz in einer auch bei anderen Systemen gefundenen Größenordnung. Ferner ergeben sich aus dem Spektrum die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{P}-\text{F}}$ 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 $\text{Co}(\text{PF}_2)_2\text{Co}$ -Vierringes. 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, Zülpicherstraße 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) 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, $\text{Fp} = 172\text{--}173^\circ\text{C}$ 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

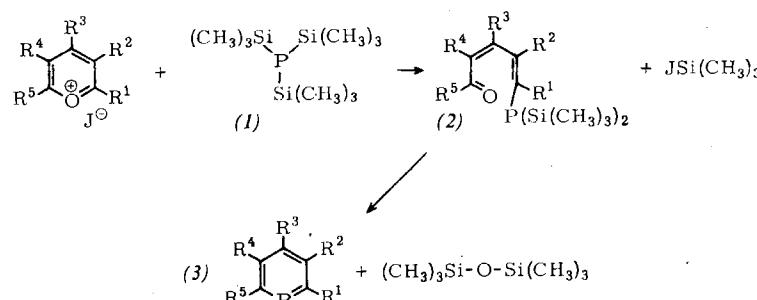
[1] G. Fritz, G. Becker u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 78, 80 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 53 (1966).
[2] A. J. Leffler u. E. G. Teach, J. Amer. chem. Soc. 82, 2710 (1960); G. W. Parshall u. R. U. Lindsey, ibid. 81, 6273 (1959); A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborowskii, Ber. Akad. 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. Spiesecke und J. Bellion-Jourdan [*]

Die Aufnahme hochauflöster 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 Wirtsmolekülen 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) 283 (25 400) [a]
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	H	133—134	62	283 (40 700)
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.