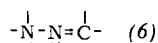
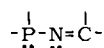
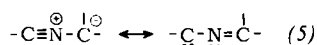
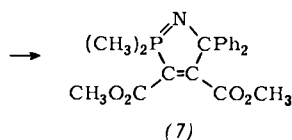
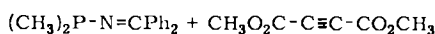


Bei der Cycloaddition der Methylenamino-phosphane wird der Ausgleich zwischen nucleophilem und elektrophilem Dipolende durch die Ausbildung einer Phosphazen-(pd) π -Bindung ermöglicht. Er bleibt sicher schwächer als



sonst über einer (pp) π -Bindung. Den elementhomologen Hydrazonen (6) fehlt diese Möglichkeit ganz und damit auch die dipolare Aktivität, es sei denn, die dabei entstehenden Betain-Ladungen können durch eine Sekundärreaktion getilgt werden.

Auch Acetylendicarbonsäureester reagiert als Dipolarophil mit Methylenamino-phosphanen zu 5H-1,2-Aza-P^V-phospholen:



(7) ist bezüglich der Ringebene symmetrisch und gibt deshalb ein einfaches ¹H-NMR-Spektrum: für die hier äquivalenten P-Methylgruppen ein Dublett ($\delta^1\text{H} - 1.74 \cdot 10^{-6}$; $J_{\text{PCH}} 13.9 \text{ Hz}$) und für die Ester-Methylprotonen zwei Singulets ($\delta^1\text{H} - 3.80$ und $- 3.54 \cdot 10^{-6}$).

Arbeitsvorschriften:

Eine Lösung des Dimethyl- oder Diphenyl-diphenylmethylenamino-phosphans (1), X = CH₃, C₆H₅, in Äther oder Methylenchlorid wird mit der äquimolaren Menge des Dipolarophils etwa 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dimethoxy-diphenylmethylenamino-phosphan (1), X = OCH₃, wird mit dem Dipolarophil ohne Lösungsmittel kurze Zeit auf 50°C oder in Acetonitril 2 Std. unter Rückfluß erwärmt. Die Produkte kristallisieren entweder spontan oder auf Zusatz von Äther aus und sind nach Waschen mit Äther analysenrein.

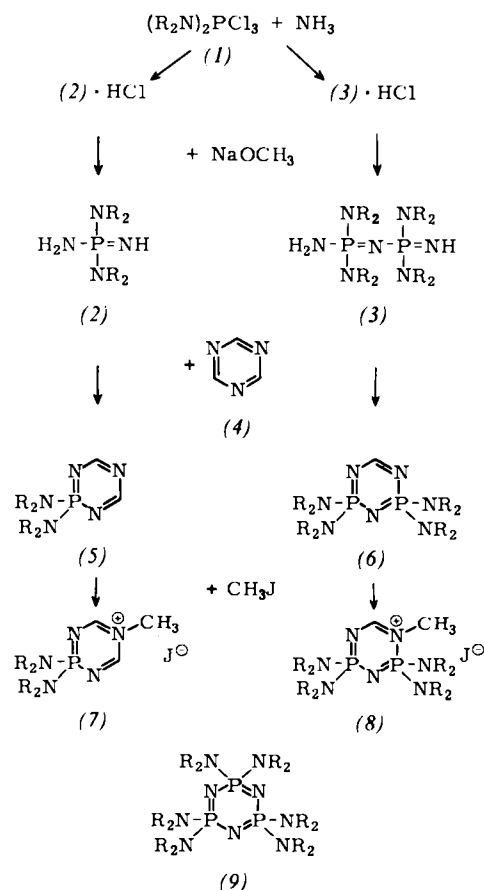
Eingegangen am 26. Oktober 1970 [Z 311b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

1,3,5-Triazaphosphorine und -diphosphorine aus 1,3,5-Triazin^[1]

Von Alfred Schmidpeter und Caspar Weingand^[*]

Professor Egon Wiberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Bis-dialkylamino-trichlorphosphorane (1) liefern bei der Ammonolyse die Hydrochloride von Aminophosphazenen (2) und Aminodiphosphazenen (3), aus denen diese selbst freigesetzt werden können^[2]. Die (vollständige) Kondensation zu Cyclooligophosphazenen [(R₂N)₂PN]_n bleibt bei schonender Ammonolyse aus. Die Verbindungen (2) und (3) können aber als offenkettige Teilstücke der Cyclophosphazen-Struktur angesehen werden, die durch angelagertes NH₃ abgesättigt sind. Sie lassen sich in diesem Sinne mit anderen Ringbausteinen unter Freisetzung von Ammoniak zu Heterocyclen vervollständigen. So entstehen aus (2) und (3) beim Erwärmen mit einer stöchiometrischen Menge s-Triazin (4) die P-bis(dialkylamino)-substituierten 1,3,5,2-Triazaphosphorine (5) bzw. 1,3,5,2,4-Triazadiphosphorine (6).



Sie bilden einen Übergang zwischen dem s-Triazin (4) und den Cyclotriphosphazenen (9) und enthalten entsprechend jeweils zwei Arten von Stickstoff-Ringgliedern, die sich darin unterscheiden, daß sie von einem oder zwei Kohlenstoff- oder Phosphoratomen flankiert sind. Bei der Umsetzung von (5) und (6) mit Methyljodid wird ausschließlich der Ring-, nicht der exocyclische Stickstoff methyliert. Von den unter dieser Einschränkung noch

[1] 40. Mitteilung über Phosphazene. – 39. Mitteilung: A. Schmidpeter u. K. Stoll, Angew. Chem. 83, 142 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 131 (1971).

[2] A. Schmidpeter u. W. Zeiß, Chem. Ber. 104, 1199 (1970).

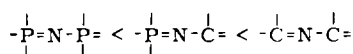
[3] M. Becke-Goehring u. M. R. Wolf, Naturwissenschaften 55, 543 (1968).

[4] J. Eheling u. A. Schmidpeter, Angew. Chem. 81, 707 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 674 (1969).

[5] A. A. Bothner-By u. J. S. Waugh, Advan. Magnetic Resonance 1, 201 (1965).

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dr. C. Weingand
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

möglichen zwei Isomeren entstehen selektiv das 5-Methyl-1,3,5,2-triazaphosphorinium-jodid (7), in dem die Symmetrie der Ausgangsverbindung erhalten geblieben, bzw. das 1-Methyl-1,3,5,2,4-triazadiphosphorinium-jodid (8), in dem sie zerstört ist (vgl. Tabelle 1). Damit erweist sich jeweils das Stickstoffatom mit den weniger Phosphornachbarn als das nucleophilere^[3]:



Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der Protonierung und Alkylierung anderer Triazadiphosphorine^[4], ist aber nicht zu erwarten, wenn man die Ringstickstoff-Basizitäten in den Endgliedern der Reihe vergleicht: s-Triazine sind sehr schwache Basen^[5], und für die Verbindungen (9) wurde $pK_s = 7.5$ bis 8.5 gefunden^[6].

Die chemischen Verschiebungen der Ringbausteine C und P in (5) und (6) schließen sich bemerkenswert eng – jedoch stets bei etwas niedrigeren Feldstärken^[7] – an die der

Vergleich macht der Anisotropieeffekt des Ringes etwa – 1.6 ppm aus. Charakteristisch für alle hier beschriebenen Verbindungen ist die große endocyclische PNCH-Kopplung^[11]; für (8) beobachtet man den bislang größten $^3J_{PH}$ -Wert überhaupt.

2,2-Bis(dialkylamino)-1,3,5,2-triazaphosphorine und 2,2,4,4-Tetrakis(dialkylamino)-1,3,5,2,4-triazadiphosphorine

Die benzolische Lösung eines Aminophosphazens (2) oder Aminodiphosphazens (3) wird mit $2/3$ bzw. $1/3$ der äquimolaren Menge s-Triazin versetzt. Beim Erwärmen auf Siedetemperatur entwickelt sich Ammoniak und das Triazin löst sich auf. Nach 3 bis 4 Std. wird das Benzol destilliert und der Rückstand bei 1 Torr und 120°C Badtemperatur destilliert ($R = CH_3$, C_2H_5) oder in CH_2Cl_2 an Al_2O_3 chromatographiert ($R = n-C_4H_9$). Die Produkte sind farblose Flüssigkeiten, analysenrein und werden mit einer Ausbeute von 70 bis 90% erhalten.

Eingegangen am 4. März 1971 [Z 386]

Tabelle 1. NMR-Spektren der Verbindungen (5) bis (8) [a]. Chemische Verschiebungen δ^1H , $\delta^{13}C$ und $\delta^{31}P$ in ppm gegen TMS intern, Benzol bzw. H_3PO_4 extern. Die Werte sind zu tieferem Feld negativ angegeben. $\delta^{13}C$ wurde gegen $(CD_3)_2C^*O$ extern gemessen und durch Subtraktion von 77.0 ppm umgerechnet. Kopplungen J in Hz. In Klammern ist jeweils die Signalmultiplizität angegeben, m bedeutet ein nicht aufgelöstes Multipllett.

	R		$\delta^{31}P$	$\delta^{13}C$	J_{PNC}	$-\dot{C}H=$ δ^1H	J_{PNCH}	$\delta^{13}C$	δ^1H_s	R_2N- J_{PNCH}	$\delta^1H_{\beta-\delta}$	J_{HCH}	$H_3C-N<$ δ^1H	J_{PNCH}
(5)	C_2H_5	unverdünnt	-27.9			-7.93 (2)	39.5		-3.07 (2 x 4)	11.9	-1.10 (3)	7.1		
(5)	nC_4H_9	in CH_2Cl_2	-26.7	-40.8 (2)	10.0	-7.95 (2)	39.6	+ 84.5 + 98.2 + 109.1 + 95.7	-2.95 (m)	ca. 11	-1.95 bis -0.47 (m)			
(6)	CH_3	unverdünnt	-27.7	-42.4 (3)	5.5	-7.82 (3)	47.4		-2.57 (2)	11.2				
(7)	C_2H_5	in CH_2Cl_2	-17.1			-8.63 (2)	36.6		-3.18 (2 x 4)	12.8	-1.17 (3)	7.1	-3.90 (1)	
(8)	CH_3	in CH_2Cl_2	-25.8 -18.3			-8.25 (2 x 2)	22.0 49.2		-2.86 (2) -2.73 (2)	11.4 11.2			-3.37 (2)	7.2

[a] Gemeinsam mit Klaus Schumann.

[b] o und p bezeichnen die Ortho- bzw. Parastellung zum methylierten Ringstickstoff.

Verbindungen (4), $\delta^{13}C = -39.0 \times 10^{-6}$ ^[8] und (9), $R = CH_3$, $\delta^{31}P = -25 \times 10^{-6}$ ^[9] an. Andererseits rückt die chemische Verschiebung der Ringmethinprotonen gegenüber (4), $\delta^1H = -9.25 \times 10^{-6}$ ^[10], in (5) und (6) um 1.3 bzw. 1.4 ppm zu höherem Feld. Das kann als erhebliche Abschwächung der magnetischen Anisotropie des Triazinrings beim Einbau eines $P(NR_2)_2$ -Gliedes anstelle von CH gewertet werden; der Einbau des zweiten $P(NR_2)_2$ -Gliedes ändert daran nicht mehr viel. Für die Benzolprotonen zum

Nicht-planare trans-Stilbene mit nematischer Phase bei Raumtemperatur

Von William R. Young, Arie Aviram und Robert J. Cox^[*]

1969 berichteten Kelker und Scheurle, daß N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin zwischen 20 und 41°C eine nematische Mesophase aufweist^[1]. Diese Verbindung ist aber gelb und neigt zur Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit^[2].

Wir untersuchten jetzt einige trans-Stilben-Derivate, da sich diese unter den potentiell nematischen Azo-^[3], Azoxy-^[3], Azomethin-^[3], Nitron-^[4] und Stilben-Verbindungen^[3,5] durch Farblosigkeit und relativ gute Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, langwelliges UV-Licht und Sauerstoff auszeichnen.

In einer früheren Arbeit^[5] haben wir die hohen Schmelzpunkte von trans-Stilbenen und p-substituierten trans-Stilbenen durch ihre planare Konfiguration^[6] erklärt. Daraus folgern wir, daß niedrigschmelzende, nematische Materialien nicht-planar sein müßten und durch Einfüh-

[1] 41. Mitteilung über Phosphazene. – 40. Mitteilung: A. Schmidpeter u. W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 397 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Heft 6 (1971).

[2] A. Schmidpeter, C. Weingand u. E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. 24b, 799 (1969).

[3] An einem anderen Beispiel mit einer PNCNC-Kette wurde unlängst ebenfalls gefunden, daß nur der CNC-Stickstoff methyliert wird: I. N. Zhmurova, A. P. Martynyuk u. A. V. Kirsanov, J. Gen. Chem. USSR 39, 1193 (1969).

[4] J. Ebeling, N. Schindler u. A. Schmidpeter, Chem. Ber., im Druck.

[5] E. M. Smolin u. L. Rapoport in A. Weissberger: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Interscience, New York 1959, Bd. 13.

[6] D. Feakins, W. A. Last u. R. A. Shaw, Chem. and Ind. 1962, 510.

[7] Vgl. A. Schmidpeter u. K. Schumann, Z. Naturforsch. 25b, 1364 (1970).

[8] P. C. Lauterbur, J. Chem. Phys. 43, 360 (1965).

[9] M. Becke-Goehring, K. John u. E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 302, 103 (1959).

[10] I. Nicholson, Chem. Commun. 1968, 1028.

[11] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 565 (1967).

[*] Dr. W. R. Young und A. Aviram, M. S. IBM Watson Research Center P. O. Box 218 Yorktown Heights, New York 10598 (USA) R. J. Cox, M. S. IBM Research Laboratory San Jose, California 95114 (USA)