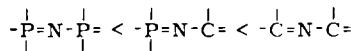


möglichen zwei Isomeren entstehen selektiv das 5-Methyl-1,3,5,2-triazaphosphorinum-jodid (7), in dem die Symmetrie der Ausgangsverbindung erhalten geblieben, bzw. das 1-Methyl-1,3,5,2,4-triazadiphosphorinum-jodid (8), in dem sie zerstört ist (vgl. Tabelle 1). Damit erweist sich jeweils das Stickstoffatom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



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

Die chemischen Verschiebungen der Ringbausteine C und P in (5) und (6) schließen sich bemerkenswert eng – jedoch stets bei etwas niedrigeren Feldstärken<sup>[7]</sup> – 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<sup>[11]</sup>; für (8) beobachtet man den bislang größten  $J_{\text{PH}}$ -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  $\frac{2}{3}$  bzw.  $\frac{1}{3}$  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 ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) oder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ). 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  $\delta^{1}\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{31}\text{P}$  in ppm gegen TMS intern, Benzol bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern. Die Werte sind zu tieferem Feld negativ angegeben.  $\delta^{13}\text{C}$  wurde gegen  $(\text{CD}_3)_2\text{C}^{\text{O}}$  extern gemessen und durch Subtraktion von 77.0 ppm umgerechnet. Kopplungen J in Hz. In Klammern ist jeweils die Signalmultiplicität angegeben, m bedeutet ein nicht aufgelöstes Multiplett.

R		$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\text{J}_{\text{PNCH}}$	$-\text{CH}=$ $\delta^{1}\text{H}$	$\text{J}_{\text{PNCH}}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{1}\text{H}_s$	$\text{R}_2\text{N}-$ $\text{J}_{\text{PNCH}}$	$\delta^{1}\text{H}_{\text{p-o}}$	$\text{J}_{\text{HCC}}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\!$ $\delta^{1}\text{H}$	$\text{J}_{\text{PNCH}}$
(5)	$\text{C}_2\text{H}_5$	unverdünnt	–27.9		–7.93 (2)	39.5		–3.07 (2 × 4)	11.9	–1.10 (3)	7.1		
(5)	$n\text{C}_4\text{H}_9$	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–26.7	–40.8 (2)	10.0	39.6	+ 84.5 + 98.2 + 109.1	–2.95 (m) ca. 11 –0.47 (m)	ca. 11	–1.95 bis			
(6)	$\text{CH}_3$	unverdünnt	–27.7	–42.4 (3)	5.5	47.4	–2.57 (2)	11.2					
(7)	$\text{C}_2\text{H}_5$	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–17.1		–7.82 (3) –8.63 (2)	36.6	+ 95.7	–3.18 (2 × 4)	12.8	–1.17 (3)	7.1	–3.90 (1)	
(8)	$\text{CH}_3$	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–25.8 –18.3	<sup>o</sup> [b] p	–8.25 (2 × 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),  $\delta^{13}\text{C} = -39.0 \times 10^{-6}$ <sup>[8]</sup> und (9),  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\delta^{31}\text{P} = -25 \times 10^{-6}$ <sup>[9]</sup> an. Andererseits rückt die chemische Verschiebung der Ringmethinprotonen gegenüber (4),  $\delta^{1}\text{H} = -9.25 \times 10^{-6}$ <sup>[10]</sup>, 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  $\text{P}(\text{NR}_2)_2$ -Gliedes anstelle von CH gewertet werden; der Einbau des zweiten  $\text{P}(\text{NR}_2)_2$ -Gliedes ändert daran nicht mehr viel. Für die Benzolprotonen zum

[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 PNHCNC-Kette wurde unlängst ebenfalls gefunden, daß nur der CNC-Stickstoff methyliert wird: I. N. Zhmurova, A. P. Martynuk 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).

### Nicht-planare trans-Stilbene mit nematischer Phase bei Raumtemperatur

Von William R. Young, Ariele Aviram und Robert J. Cox<sup>[1]</sup>

1969 berichteten Kelker und Scheurle, daß *N*-(*p*-Methoxybenzyliden)-*p*-n-butylanilin zwischen 20 und 41°C eine nematische Mesophase aufweist<sup>[11]</sup>. Diese Verbindung ist aber gelb und neigt zur Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit<sup>[2]</sup>.

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

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

[\*] Dr. W. R. Young und A. Aviram, M. S.

IBM Watson Research Center  
P. O. Box 218  
Yorktown Heights, New York 10598 (USA)

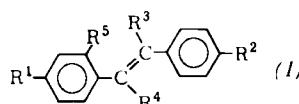
R. J. Cox, M. S.  
IBM Research Laboratory  
San Jose, California 95114 (USA)

rung von kleinen, kugelförmigen Substituenten in  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\sigma$ -Stellung zugänglich sein könnten.  $p$ -ständige Alkylsubstituenten könnten ebenfalls günstig sein, was z. B. an Azomethinen gezeigt wurde<sup>[1]</sup>.

Wir haben jetzt eine Reihe von *trans*-Stilbenen vom Typ (I) aus den entsprechend substituierten Benzylphenylketonen synthetisiert, die durch übliche Friedel-Crafts-Acylierung aus Phenylacetylchloriden und Benzolderivaten dargestellt wurden. Die Stilbene (Ia) und (Ib) wurden aus den Ketonen durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>, Trocknen mit NaHSO<sub>4</sub> und anschließende Umkristallisation bei tiefer Temperatur gewonnen. Die Methylderivate (Ic) und (Id) stellten wir analog mit Methylmagnesiumjodid als Reduk-

beobachtet wurden, traten ebenfalls unter einem Polarisationsmikroskop mit heiz- und kühlbarem Probenhalter auf.

Einige der Verbindungen wurden in ihren nematischen Phasen für folgende Anwendungszwecke erprobt: Organische Moleküle, gelöst in den nematischen Lösungsmitteln, zeigten in NMR-Experimenten charakteristische Dipol-Dipol-Aufspaltung<sup>[7, 8]</sup>. Der von Heilmeier et al.<sup>[9]</sup> beschriebene dynamische Streueffekt konnte in Gegenwart geeigneter Zusatzstoffe<sup>[10]</sup> reproduziert werden. Auch die für cholesterinische Mesophasen charakteristischen Farbänderungen traten nach Zugabe cholesterinischer Verbindungen zu den mesomorphen Stilbenen auf.



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Fp (°C)	N—I (°C) [a]
(a)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	137	—
(b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	49	44 [b]
(c)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	60	60 [b]
(d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	64	59 [b]
(e)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Cl	36	56
(f)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	29	58
(g)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	H	32	61
(h)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2-Methylpentyl	Cl	H	32 [c]	41
(i)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2-Methylhexyl	Cl	H	22 [c]	35
(j)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	H	14	10 [b]–5 [b,d]
(k)	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	48	45 [b]
(l)	NC	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	47	41 [b]

[a] Übergangstemperatur nematisch-isotrop.

[b] Monotroper Übergang.

[c] Nach Abkühlung ist die nematische Phase bei 18°C unbegrenzt haltbar.

[d] Übergangstemperatur smektisch-nematisch.

tionsmittel dar. Die Chlorverbindungen (Ie) bis (Il), die sich bei der Reaktion von Benzylphenylketonen mit Phosphorpentachlorid bilden, wurden durch Filtration über Kieselgur und Umkristallisation bei tiefer Temperatur gereinigt.

Die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften der Verbindungen (I) werten wir als vorläufige Bestätigung unserer Hypothese.

Zwei der Stilbene, (Ih) und (Ii), sind bei Raumtemperatur nematisch. (Ih) liegt dabei im unterkühlten Zustand vor. Bei 18°C kristallisiert es aber ebenso wenig wie (Ii) innerhalb mehrerer Wochen, nicht einmal in einem dünnen Film. Die Methylgruppe scheint einer schnellen Kristallisation entgegenzuwirken.

Das Stilben (Ij), welches als einziges der Reihe zwei Alkylgruppen als „Flügelgruppen“ enthält, ist bei den interessierenden Temperaturen eine normale Flüssigkeit. Es hat sowohl eine nematische als auch eine smektische Phase.

(If) und (Ig) zeigen ziemlich große enantiotrope nematische Bereiche, die in binären Mischungen allerdings weit größer sind. So hat eine Mischung aus 60 Mol-% (If) und 40 Mol-% (Ig) einen nematischen Bereich von 8 bis 59°C.

Alle Stilbene vom Typ (I) sind unterhalb ihres Schmelzpunktes farblos und kristallin. Zur Charakterisierung ihrer Absorptionskante für kurzwellige Strahlung möge das UV-Spektrum von (Ig) in Äthanol dienen ( $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 28\,000$ ),  $\lambda_{\text{Absorptionskante}} = 350 \text{ nm}$ ). Alle nematischen Phasen, die als farblose, trübe, bewegliche Phasen in Kapillaren

Die beschriebenen Stilbene dürften ferner als stationäre Phasen in der Gaschromatographie<sup>[11]</sup> sowie als Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen im IR-<sup>[12]</sup>, UV- und sichtbaren Bereich<sup>[12]</sup> sowie für ESR-Experimente<sup>[13]</sup> in Frage kommen.

Eingegangen am 8. Januar 1971 [Z 356]

- [1] H. Kelker u. B. Scheurle, Angew. Chem. 81, 903 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 884 (1969).
- [2] I. Teucher, C. M. Paleos u. M. M. Labes, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. II, 187 (1970).
- [3] W. Kast in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl., Springer, Berlin 1960, Band II, Teil 2a, S. 226.
- [4] W. R. Young, I. Haller u. A. Aviram, IBM J. Res. Develop. 15, 41 (1971).
- [5] W. R. Young, I. Haller u. A. Aviram, Abstr. of Papers, 161. Meeting Amer. Chem. Soc. 1971.
- [6] J. M. Robertson u. I. Woodward, Proc. Roy. Soc. A 162, 568 (1937).
- [7] A. Saupe, Angew. Chem. 80, 99 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 97 (1968).
- [8] C. S. Yannoni, persönliche Mitteilung.
- [9] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni u. L. A. Barton, Appl. Phys. Lett. 13, 46 (1968).
- [10] W. R. Young, A. Aviram u. R. J. Cox, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] H. Kelker, J. Jainz, J. Sabel u. H. Winterscheidt, Abstr. of Papers, Third International Liquid Crystal Conference, 1970, Abstract No. S 9.11.
- [12] R. A. Levenson, H. B. Gray u. G. P. Ceasar, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3653 (1970).
- [13] A. Carrington u. G. R. Luckhurst, Mol. Phys. 8, 401 (1964).