

sierung der Azobenzole nicht auf, da das *trans*-Isomere durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke stark stabilisiert ist. (1a)–(10a) werden zu jeweils *einem* Isomeren der Azoxybenzole (1b)–(10b) oxidiert, wie NMR-Messungen zeigten (s.).

Tabelle 1. Schmelzpunkte (F_p) und Klärpunkte (T_c) der Azobenzole (1a)–(19a).

Verb.	n	F_p [°C]	T_c [°C]
$R = n\text{-C}_4\text{H}_9$			
(1a)	1	68	60
(2a)	2	57	85
(3a)	3	54	62.5
(4a)	4	40	83
(5a)	5	36	74
(6a)	6	8 [a]	82
(7a)	7	23	79
(8a)	8	27	81.5
(9a)	9	36	80
(10a)	10	42	81
$R = -\text{CN}$ [3]			
(11a)	1	188	167
(12a)	2	173	168
(13a)	3	160	144
(14a)	4	136	149
(15a)	5	104	140
(16a)	6	92	139
(17a)	7	89	133
(18a)	8	93	133 S \rightarrow N 94 [b]
(19a)	9	85	128 S \rightarrow N 116 [b]

[a] Die zweite Kristallmodifikation schmilzt bei 17 °C.

[b] S = smekatisch, N = nematisch.

allgemeine Arbeitsvorschrift und Tabelle 2). Die Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Tabelle 2. Schmelzpunkte (F_p) und Klärpunkte (T_c) der Azoxybenzole (1b)–(10b).

Verb.	n	F_p [°C]	T_c [°C]
(1b)	1	82–84	80
(2b)	2	79	101.5
(3b)	3	68	82
(4b)	4	66	92.5
(5b)	5	59–61	88
(6b)	6	57	93
(7b)	7	53	91
(8b)	8	54	93
(9b)	9	63–65	91
(10b)	10	63	92

Die Klärpunkte von (1b)–(10b) sind denen der unsubstituierten Analogen sehr ähnlich^[8].

Die statischen Dielektrizitätskonstanten einiger typischer Verbindungen^[9] wurden bei 1592 Hz gemessen. Bei 50 °C hat (6a) eine dielektrische Anisotropie von 0.14 ($\epsilon_{||} = 3.50$, $\epsilon_{\perp} = 3.36$). Beim entsprechenden Azoxybenzol (6b) (60 °C) wird ein Wert von –0.17 gefunden ($\epsilon_{||} = 3.52$, $\epsilon_{\perp} = 3.69$). Der Ersatz der Butylgruppe in (6a) durch eine Cyangruppe führt zur erwarteten starken Erhöhung der dielektrischen Anisotropie; bei (16a) (105 °C) beträgt sie 10.8 ($\epsilon_{||} = 16.9$, $\epsilon_{\perp} = 6.1$).

5-Äthoxy-2-(4-butylphenyl-NNO-azoxy)phenol (2b) aus (2a) 2.0 g (0.007 mol) (2a) werden in 90 ml Acetonitril und 20 ml Äthanol gelöst und mit 5 g NaHCO₃ und danach mit 20 ml 30proz. H₂O₂ versetzt. Die Mischung wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und nach 30 min filtriert, um NaHCO₃ zu entfernen. Das Filtrat wird

auf –20 °C gekühlt und wiederum filtriert; der Rückstand [(2b)] wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g (57%) (2b).

Eingegangen am 25. Februar 1974 [Z 14]

- [1] I. Teucher, C. M. Paleos u. M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 187 (1970).
- [2] E. O. Woolfolk, E. Donaldson u. M. Payne, J. Org. Chem. 27, 2653 (1962).
- [3] Wir danken Herrn P. W. Janssen für die Darstellung dieser Verbindungen.
- [4] Wir danken Herrn H. M. van den Bogaert und Herrn C. H. van Hastenberg für die Aufnahme und die Interpretation der IR- und NMR-Spektren.
- [5] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Z. Naturforsch. 26b, 577 (1971).
- [6] V. I. Minkin, O. A. Osipov u. Yu. A. Zhdanov: Dipole Moments in Organic Chemistry. Plenum Press, New York 1970, S. 258.
- [7] W. H. de Jeu u. J. van der Veen, Philips Res. Rep. 27, 172 (1972).
- [8] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Tetrahedron Lett. 1971, 1921.
- [9] W. H. de Jeu u. Th. W. Lathouwers, unveröffentlichte Ergebnisse.

Rb₄P₆, ein Phosphid mit planaren Phosphor-Sechsringen^[1]

Von Walter Schmettow, Annegret Lipka und Hans Georg von Schnerring^[*]

Bei der Umsetzung von Rubidium mit rotem Phosphor (Solidex-Ampulle; Rb:P = 1:2.5; 450 °C; 48 h; Zusatz weniger Milligramm Schwefel^[2]) erhielten wir Rb₄P₆ als kompakte, schwarze Substanz neben etwa der gleichen Menge eines anderen roten Phosphids, welches noch näher untersucht wird. Tetrarubidiumhexaphosphid wird an der Luft augenblicklich hydrolysiert, wobei neben Monophosphan zunächst ein hellgelbes, höheres Phosphan entsteht, das sich während einiger Stunden dunkelbraun bis schwarz verfärbt.

Im Zusammenhang mit der Struktur ist die Feststellung wichtig, daß die Verbindung keinen Schwefel enthält. Rb₄P₆ kristallisiert orthorhombisch in Fmmm mit $a = 9.641$ (1), $b = 14.629$ (3) und $c = 9.009$ (1) Å (Guinier-Simon-Aufnahmen^[3]); $Z = 4$. Die Atome besetzen folgende Positionen [x; y; z]: Rb(1) in 8g [0.2818; 0; 0], Rb(2) in 8f [1/4; 1/4; 1/4], P(1) in 8h [0; 0.1483; 0] und P(2) in 16m [0; 0.0734; 0.2053]. Für 497 Reflexe ist $R = 0.065$ und $R' = 0.097$ (Zweikreisdiffraktometerdaten; Ag-K α ; Lösung mit direkten Methoden^[4]).

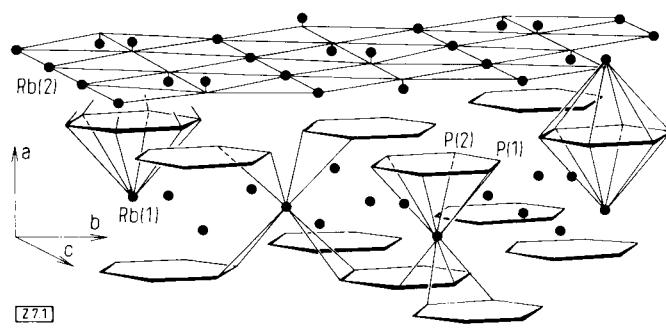


Abb. 1. Rb₄P₆-Struktur (Rb = schwarze Punkte; P an den Eckpunkten der Sechsecke). Das Herausrücken von Rb(1) aus der Rubidiumschicht (oben) sowie dessen Zugehörigkeit zu hexagonal-bipyramidalen Rb₂P₆-Einheiten ist ange deutet.

Die Struktur läßt sich vom AlB₂-Typ herleiten, indem aus den Bor-Netzen jedes vierte Atom geordnet entfernt wird. Es resultiert eine Überstruktur, in der längs [011] und [011]

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dipl.-Chem. W. Schmettow und Dipl.-Chem. A. Lipka
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

Struktureinheiten vom AlB_2 -Typ und vom NiAs -Typ alternieren. Somit treten in der Rb_4P_6 -Struktur isolierte Phosphor-Sechsringe auf. Diese Ringe sind exakt planar und innerhalb der Fehlertoleranz regulär (vgl. Abb. 1). Jedes P-Atom ist bezüglich Phosphor zweibindig und zusätzlich von sechs Rb-Atomen trigonal-prismatisch umgeben. Die P—P-Abstände betragen im Sechsring 2.149 (4×) und 2.150 Å (2×) mit einer Standardabweichung von ± 0.008 Å, während die Abstände zwischen den Ringen größer als 3.7 Å sind. Im Gegensatz zur AlB_2 -Struktur liegen die Rb-Atome nicht streng in einer Ebene; Rb(1) ist aus der Ebene deutlich herausgerückt. Man kann hexagonal-bipyramidale Rb_2P_6 -Einheiten erkennen, die aus je einem P_6 -Ring und zwei Rb(1) gebildet werden und über die Rb-Atome miteinander verknüpft sind. Rb(1) ist mit zehn P-Atomen (3.46–3.55 Å), Rb(2) mit acht P-Atomen (3.56–3.62 Å) verbunden.

Es ließ sich zeigen, daß auch die isotype Kalium-Verbindung K_4P_6 existiert [$a=9.361(1)$, $b=14.268(2)$, $c=8.644(1)$ Å]^[5].

Eine formale Einheit P_6^+ sollte vier zweibindige und zwei dreibindige, aber nicht sechs zweibindige P-Atome enthalten. Rb_4P_6 und K_4P_6 sind daher die ersten Alkalimetall-Polyphosphide, bei denen dieses bisher gut funktionierende einfache Bindungskonzept^[6] scheinbar versagt. Da die Bindungsregel nur bei Halbleitern erfüllt zu sein braucht, könnten diese Verbindungen metallische Leitfähigkeit besitzen. Andernfalls müßten für den P_6 -Ring Mehrfachbindungsanteile angenommen werden. Mit einem Bindungsgrad $n=1.16$ stimmt zumindest rechnerisch der kurze P—P-Abstand von 2.15 Å überein.

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 7]

[1] Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: vgl. [6].

[2] W. Wielchens u. H. G. von Schnerring, unveröffentlicht.

[3] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).

[4] P. Main, M. M. Woolfson u. G. Germain, Programmsystem GSR2, LSAM1, LSAM2; York (1969).

[5] W. Höhne u. H. G. von Schnerring, unveröffentlicht.

[6] H. G. von Schnerring, Nachr. Chem. Tech. 21, 440 (1973).

Ein Pyridinium-Ylid des 1,3-Indandions^[**]

Von Hans Junek, Albin Hermetter und
Herwig Fischer-Colbrie^[1]

Die exocyclische Doppelbindung in (1,3-Dioxo-2-indanylidien)malonsäuredinitril (1) läßt sich durch Erhitzen mit H_2O_2 (35%) in Aceton leicht in das Epoxid (2) überführen. Diese Reaktion entspricht dem Verhalten elektronenärmer Olefine beim nucleophilen Angriff von Hydrogenperoxid-Anionen^[1]. 1,3-Dioxo-spiro[indan-2,2'-oxiran]-3',3'-dicarbonitril (2) wird in 50-proz. Ausbeute erhalten [farblose Nadeln, $\text{Fp}=205^\circ\text{C}$ (aus Chlorbenzol)]^[2].

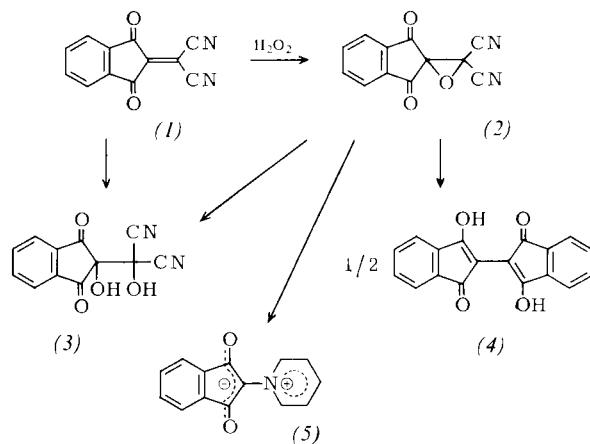
(2) ist gegenüber protonischen Lösungsmitteln relativ stabil; es geht erst bei längerem Erhitzen in Eisessig in die Dihydroxyverbindung (3) über (40 % Ausb.). Zu (2-Hydroxy-1,3-dioxo-2-indanyl)-hydroxymalonsäuredinitril (3) gelangt man auch durch Umsetzung von (1) mit H_2O_2 in Eisessig [farblose Nadeln, $\text{Fp}=280^\circ\text{C}$ (Zers.)]^[2].

[*] Prof. Dr. H. Junek, cand. phil. A. Hermetter und Dr. H. Fischer-Colbrie
Institut für Organische Chemie der Universität
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)

Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[**] Synthesen mit Nitrilen, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: H. Junek, A. Hermetter u. H. Fischer-Colbrie, Tetrahedron Lett. 1973, 2993.

Nucleophile Reaktionen gelingen am Oxiran (2) sehr leicht, wobei formal eine Abspaltung von Mesoxalsäuredinitril angenommen werden kann. So treten bei der Umsetzung von (2) mit Anilin zwei Indanylreste unter Bildung des 3,3'-Dihydroxy-2,2'-bi-1-indenons (4)^[3] zusammen. Die Reaktion von (2) mit Pyridin in THF führt bereits in wenigen Minuten zu einem gelblichen Niederschlag (5).



Das als Ylid zu formulierende 3-Oxo-2-(1-pyridinio)-1-indenolat (5) ist eine relativ stabile Verbindung und kann aus H_2O oder Acetonitril (gelbe Nadeln) umkristallisiert werden [$\text{Fp}=255^\circ\text{C}$, 60 % Ausb., IR (KBr): 1580, 1610 cm^{-1} ; MS: m/e (rel. Int. %) = 167 (17), 223 (100); UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda=390$ ($\varepsilon=17700$), 310 (5350), 235 (30000), 220 nm (18500)].

Eingegangen am 18. März 1974 [Z 15]

[1] A. Rieche u. P. Dietrich, Chem. Ber. 96, 1044 (1963); W. J. Linn, O. W. Webster u. R. E. Benson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1032 (1963).

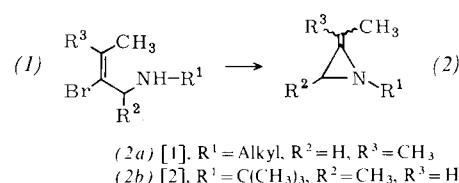
[2] Massen- und IR-Spektren sind im Einklang mit der angegebenen Struktur. Eine Nitrilbande ist aber weder in (2) noch in (3) feststellbar; siehe dazu H. Sterk u. H. Junek, Monatsh. Chem. 99, 810 (1968).

[3] (4) ist identisch mit einem nach H. Wittmann, A. Müller u. E. Ziegler, Monatsh. Chem. 101, 1389 (1970) hergestellten Vergleichspräparat.

2-Lithiertes *N*-tert.-Butyl-3-methylenaziridin und Folgeprodukte^[**]

Von Helmut Quast und Carlos A. Weise Vélez^[*]

Für die Untersuchung der Stereochemie der thermischen Reorganisation von Methylenaziridinen^[1] benötigt man geeignete substituierte Derivate. Obschon die Darstellung von *N*-Alkyl-2-alkylenaziridinen (2) (mit oder ohne Substituenten



[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. C. A. Weise Vélez
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von C. A. Weise Vélez, Universität Würzburg 1974, entnommen. – Wir danken Herrn V. Formáček, Bruker-Physik AG, Karlsruhe, für die ^{13}C -NMR-Spektren. C. A. W. V. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.