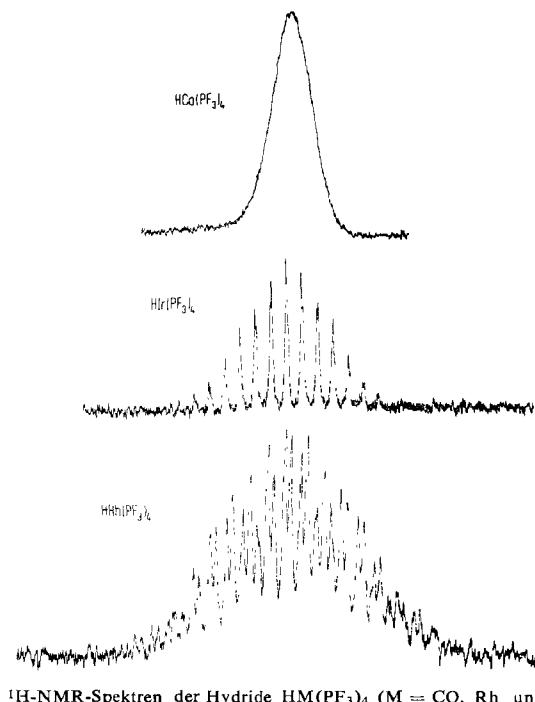


Im ^{19}F -Spektrum [4] von $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ treten P-F-Valenzschwingungen bei 965 (sw-m), 925 (sst), 910 (s, Sch) und 877 (sst) cm^{-1} auf (im Gaszustand). Beim Tetrakis-(trifluorophosphin)-iridat-(I) werden diese durch den erhöhten Metall \rightarrow Phosphor- π -Bindungsgrad, der den Doppelbindungsanteil der P-F-Bindung zurückdrängt, stark langwellig verschoben [830 (sst) und 811 (s, Sch) cm^{-1} , in Aceton]. Das Anion ist isoelektronisch und offensichtlich auch isoster (T_d) mit Tetrakis-(trifluorophosphin)-platin(0) [5].

Das Zentrum des protonenmagnetischen Resonanzspektrums [6] von $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ liegt bei $\delta = 11,93 \cdot 10^{-6}$ (Tetramethylsilan als innerer Standard). Infolge der Koppelung des Protonenspins mit den Spins der vier ^{31}P - und zwölf ^{19}F -Kerne ist das Signal in 65 teilweise sehr nahe beieinanderliegende Linien aufgespalten (siehe Abbildung); $J_{\text{P}-\text{H}} = 31,0 \pm 0,1$ Hz, $J_{\text{F}-\text{H}} = 14,93 \pm 0,04$ Hz. Eine Koppelung mit ^{191}Ir und ^{193}Ir tritt wegen der hohen Kernquadrupolmomente dieser Kerne nicht auf.

Das Protonensignal im NMR-Spektrum des $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ ist in 130 Linien aufgespalten, da hier alle in der Moleköl anwesenden Kerne die Spinzahl $1/2$ besitzen. Dagegen ist das Protonensignal des $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ trotz vergleichbarer Kernquadrupolmomente von Ir und Co lediglich auf etwa 130 Hz



^1H -NMR-Spektren der Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ ($\text{M} = \text{CO, Rh und Ir}$).

verbreitert. Auch Messungen bis -80°C brachten keinen Hinweis auf eine durch die P- und F-Kerne bedingte Feinstruktur im NMR-Spektrum des $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$. Die Möglichkeit, daß dieses Hydrid eine grundsätzlich andere Struktur besitzt als $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$, ist auf Grund der übereinstimmenden IR-Spektren auszuschließen.

Eingegangen am 16. Juli 1965 [Z 30]

[1] XI. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. — X. Mitteilung: Th. Kruck, W. Lang u. N. Derner, Z. Naturforsch. 20b (1965), im Druck.

[2] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

[3] Unter Mitarbeit von N. Derner.

[4] Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell 21, aufgenommen. — s = stark, sst = sehr stark, m = mittel, sw = schwach, Sch = Schulter.

[5] Th. Kruck u. K. Baur, Angew. Chem. 77, 505 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 521 (1965).

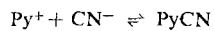
[6] Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem A-60-NMR-Spektrometer der Varian Ass. an den flüssigen Reinsubstanzen bei 22°C [$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ bei -60°C] registriert. Herrn Dr. K. Schwarzhans danken wir für die Aufnahme der Spektren.

N-Methyl-3,4,5-tricyanpyridinium-perchlorat, ein Pyridiniumsalz extrem hoher Elektronenaffinität [1]

Von Prof. Dr. K. Wallenfels und Dipl.-Chem. W. Hanstein

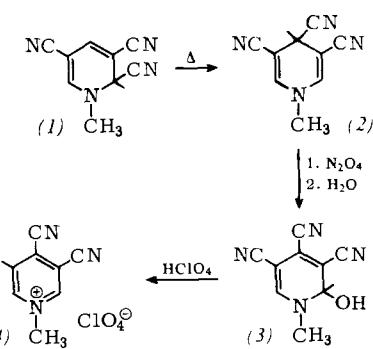
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Die Anionenaffinität von Pyridiniumsalzen wird durch die Einführung elektronensaugender Substituenten stark erhöht [2]. Man kann den Effekt am bequemsten an der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



messen. Die Redoxpotentiale im Pyridiniumsalz-Dihydropyridin-System sind den logarithmischen Cyanidionen-Affinitäten direkt proportional.

Ein Pyridiniumsalz (4) extrem hoher Anionen- und Elektronenaffinität haben wir auf folgendem Wege synthetisiert:



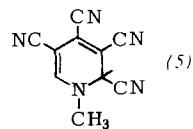
3,5-Dicyanpyridin wird in der Schmelze mit Methyl-p-toluolsulfonat methyliert (4 Std., 110°C , 90 % Ausbeute). Das Produkt wird mit KCN zum o-Cyanidaddukt (1) umgesetzt (80 % Ausbeute), das sich in der Hitze rasch zum p-Isomeren (2) umlagert (Schmelze, 125°C ; oder in Dimethylformamid, 150 – 160°C ; 95 % Ausbeute). Dieses wird in CCl_4 suspendiert und mit überschüssigem N_2O_4 oxydiert (12 Std., 25°C , 90 % Ausbeute). CCl_4 und N_2O_4 werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und (3) abfiltriert. Die Verbindung wird in CH_3CN gelöst, mit HClO_4 und dann mit Äther versetzt. Das Perchlorat (4) kristallisiert nach Anreiben in langen, dünnen Nadeln aus (70 % Ausbeute).

Das N-Methyl-3,4,5-tricyanpyridinium-Kation (4) ist eine starke π -Säure. Es bildet tieffarbige Ladungsübertragungskomplexe mit Anisol (rot, $475 \text{ m}\mu$), Hexamethylbenzol (rot, $505 \text{ m}\mu$) und Pyren (grün, $620 \text{ m}\mu$).

Als Lewissäure reagiert das Salz (4) mit 2 Mol Fluoren-9-ol in Acetonitril unter Bildung von Di-9-fluorenyläther und des Addukts (3) (12 Std., 25°C , 9 % Ausbeute).

Acetylchlorid acetyliert Anisol in Acetonitril in Gegenwart des Salzes (4) zu p-Methoxyacetophenon (34 % Ausbeute, als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert).

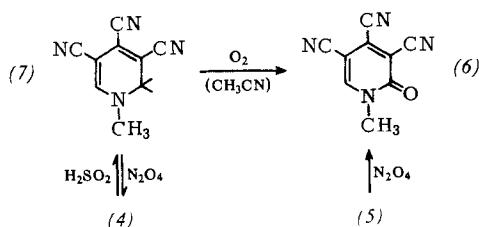
Mit Hydroxyd- und Cyanid-Ionen bildet das Kation (4) die extrem säurestabilen Addukte (3) ($\text{pK} = -14,5$ [3]) und (5) ($\text{pK} = -14,9$ [3]).



Das Salz (4) wirkt auch als Oxydationsmittel: aus Fluoren-9-ol entsteht unter den oben beschriebenen Bedingungen neben dem Äther Fluoren (6 Tage, 25°C , 8 % Ausbeute, isoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazone). Dies ist das erste Modellsystem für die enzymatische Dehydrierung eines Alkohols durch ein Pyridiniumsalz.

Mischt man Lösungen von (4) und N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen diamin in Acetonitril, so entsteht eine tiefblaue Lösung, in der sich Wursters Blau nachweisen lässt.

Bei keiner Oxydationsreaktion wurde bisher das primäre Reduktionsprodukt des Pyridiniumsalzes gefaßt; offenbar ist es sehr sauerstoffsensibel. Man isoliert vielmehr N-Methyl-3,4,5-tricyan-2-pyridon (6), das sich auch aus (5) durch Oxydation mit nitrosoen Gasen herstellen lässt. Die Luftröhrlichkeit des primären Reduktionsprodukts lässt vermuten, daß es sich um ein Pyridylradikal oder um das Dihydropyridin (7) handelt. Auch (7), das durch Reduktion von (4) in saurer Lösung erhalten wird, wandelt sich beim Stehen in Acetonitril an der Luft in das Pyridon (6) um; intermediär tritt ein Pyridylradikal mit charakteristischem ESR-Spektrum auf, dessen Hyperfeinstruktur noch untersucht wird. Ein Radikal mit sehr ähnlichem ESR-Spektrum entsteht bei der Reduktion von (4) mit Zink in Acetonitril. Die Bildung derartiger Radikale bei der Reduktion von Pyridinium-Kationen mit mesomeriefähigen Substituenten ist bekannt [4].



	Fp [°C]	λ_{\max} [mμ]	log ε
(1)	118–120	350 246	3,95 (CH ₃ OH) 3,92
(2)	168–169,5	359	3,87 (CH ₃ OH)
(3)	130–131,5	384 261	3,93 (H ₂ O) 3,76
(4)	190–191	313	3,71 (H ₂ O/HClO ₄)
(5)	144–150	418 263	3,84 (CH ₃ CN) 3,60
(6)	206–207,5	372	3,90 (CH ₃ OH)
(7)	Zers. ab 170 °C	—	—

Eingegangen am 16. Juli 1965 [Z 37]

[1] 27. Mitteilung über den Mechanismus der Wasserstoffübertragung mit Pyridinucleotiden. — 26. Mitteilung: K. Wallenfels u. B. Müller-Hill, Biochem. Z. 339, 352 (1964).

[2] K. Wallenfels u. H. Diekmann, Liebigs Ann. Chem. 621, 166 (1959).

[3] Die pK-Werte wurden aus der pH-Abhängigkeit der Intensität der Banden bei 384 mμ (3) bzw. 418 mμ (5) ermittelt.

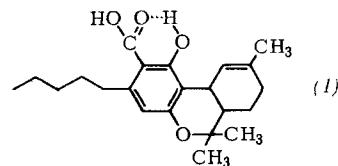
[4] K. Wallenfels u. M. Gellrich, Liebigs Ann. Chem. 621, 198 (1959); E. M. Kosower u. E. J. Poziomek, J. Amer. chem. Soc. 86, 5515 (1964).

Tetrahydrocannabinol-carbonsäure, ein neuer Haschisch-Inhaltsstoff [1]

Von Prof. Dr. F. Korte, Dipl.-Chem. M. Haag und Dr. U. Claussen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Aus Haschisch-Extrakt [2] erhielten wir in einer 200-stufigen Craig-Verteilung mit Ligroin/Methanol/Dimethylformamid/Wasser (10:8:1:2) als Lösungsmittel sieben Fraktionen (Abb. 1). Von diesen konnte die Fraktion VII durch weitere 550-stufige Craig-Verteilung mit dem gleichen Lösungsmittel in zwei Komponenten zerlegt werden, deren eine die Tetrahydrocannabinol-carbonsäure (1) ist. Diese Verbindung ist das noch fehlende Zwischenglied im Biosyntheseschema [3] der haschisch-aktiven Stoffe.



Die Säure (1) konnte nicht kristallin erhalten werden. Ihr UV-Spektrum in Cyclohexan enthält drei Banden bei 308 (ε = 4642), 278 (1426) und 223 mμ (1795). Im IR-Spektrum findet man die durch H-Brückenbindung verbreiterte OH-Bande bei 3600 cm⁻¹ (Schulter) und 3500 cm⁻¹ (Schulter) sowie die C=O-Bande bei 1680 und 1655 cm⁻¹. Das Drehvermögen der Säure (1) beträgt $\alpha_{20}^D = -206,8^\circ$ (c = 5,0 in CHCl₃). Das NMR-Spektrum [4] von (1) zeigt gegenüber dem des Tetrahydrocannabinols Unterschiede, die zugleich die Stellung der Carboxygruppe belegen. Die Protonen der phenolischen Hydroxygruppe und der Carboxygruppe geben ein breites Signal bei τ = -1,15, das verschwindet, wenn man (1) mit D₂O schüttelt. Durch die Wasserstoffbrücke zwischen den beiden o-ständigen Substituenten liegt das Signal des phenolischen Protons im Spektrum von (1) bei schwächerem Feld als im Spektrum von Tetrahydrocannabinol. Für das Proton am Benzolring (τ = 3,86) und an der Doppelbindung im Cyclohexenring (τ = 3,54) liefert die Integration die einem Proton entsprechenden Werte. Das Singulett des Protons an der Doppelbindung ist durch geringe Koppelung mit dem Proton am nächsten Kohlenstoffatom verbreitert. Die Stellung der Carboxygruppe wird auch dadurch belegt, daß die zum Benzolring α-ständigen Protonen der n-Amylgruppe im Spektrum des Tetrahydrocannabinols als Triplet erscheinen, im Spektrum von (1) dagegen als Multiplett bei einer um 30 Hz tieferen Feldstärke. In allen anderen Punkten stimmt das NMR-Spektrum von (1) mit dem des Tetrahydrocannabinols überein.

Die Säure (1) wird durch Licht und Wärme schnell zerstört und bildet an aktiven Oberflächen (z. B. bei der Dünnschichtchromatographie) sofort intensiv rote Zersetzungssprodukte. Selbst stark verdünnte Lauge wandelt (1) schon bei kurzer Einwirkung bei Raumtemperatur in zwei Cannabisäuren um.

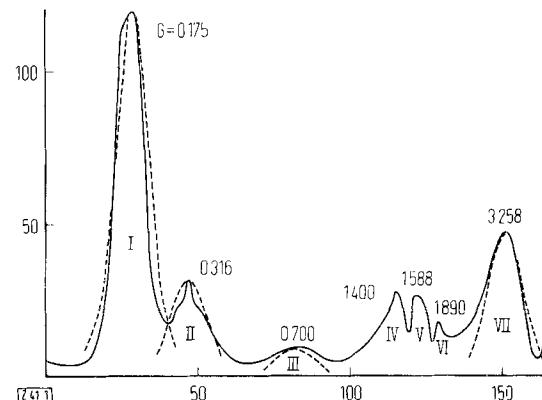


Abb. 1. Verteilungskurve eines Haschisch-Extraktes. (—) Experimentelle, (---) berechnete Kurve. Die G-Werte sind die Verteilungszahlen von I: Cannabidiolcarbonsäure, Fp = 45–49 °C, II: Cannabidiol, III: Cannabinol, IV, V, VI: Tetrahydrocannabinol, VII: Tetrahydrocannabinolcarbonsäure (1) und einer zweiten Substanz.

Ordinate: mg Substanz.

Abszisse: Fraktionsnummer.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 41]

[1] 28. Mitteilung „Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen“, zugleich 7. Mitteilung über Haschisch. — 6. Mitteilung: U. Claussen, W. Borger u. F. Korte, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] Mit Sand zu Platten gepreßtes Haschisch wurde zermörser, bei Zimmertemperatur mit einem Messer-Homogenisator (Ultraturax) in Ligroin (Kp = 60–95 °C) wiederholt extrahiert und die filtrierte Lösung im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) eingedampft.

[3] L. Grlic, Narcotics 16, Nr. 4, 29 (1964).

[4] Aufgenommen in CCl₄ bei 90 MHz, Innerer Standard: Tetramethylsilan.