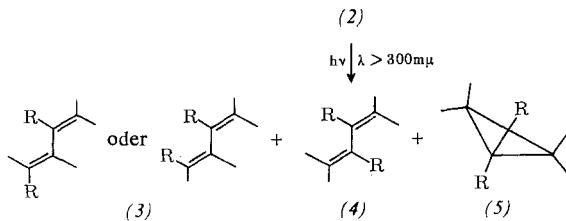


dukten, drei Isomere (3), (4) und (5) der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4$ im Verhältnis 1:2:2 (Ges.ausb.: 50 %), die durch Säulen- und Gaschromatographie (Siliconsäule, 150 °C) getrennt wurden. UV-Spektren: (3): $\lambda_{\max} = 216 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 21000$); (4): $\lambda_{\max} = 219,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 18000$); (5): $\lambda_{\max} = 213,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 8000$). Die IR-Spektren lassen für (3) und (4) auf α, β -ungesättigte Ester schließen (C=O- u. C=C-Banden), während (5) in Bereich 1500 bis 2000 cm^{-1} nur eine Bande bei 1725 cm^{-1} (Ester) aufweist. Nach diesen und den in der Tabelle angeführten NMR-Daten sind den Verbindungen (3), (4) und (5) die angegebenen Strukturen zuzuordnen.



(5) ist erwartungsgemäß^[5] thermisch instabil; erhitzt man es auf 150 °C, so entsteht neben anderen Substanzen (4), welches bei 270 °C einziges gasförmiges Pyrolyseprodukt ist. Die Halbwertszeit der Ringöffnung von (5) beträgt bei 150 °C etwa 3 Std. (NMR-Analyse in Perchlorbutadien).

Eingegangen am 10. November 1966 [Z 380]

[*] Dr. M. Franck-Neumann

Institut de Chimie, Université de Strasbourg,
Laboratoire Associé au C.N.R.S.
1, Rue Blaise Pascal, Strasbourg (Frankreich)

- [1] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).
- [2] G. Ege, Tetrahedron Letters 1963, 1667; A. C. Day u. M. C. Whiting, Chem. Commun. 1965, 292.
- [3] H. Staudinger u. A. Gaule, Chem. Ber. 49, 1897 (1916).
- [4] G. L. Closs u. W. A. Böll, Angew. Chem. 75, 640 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 399 (1963).
- [5] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Scherlter u. L. Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965).

Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid

Von E. O. Fischer und M. W. Schmidt [*]

Im Gegensatz zu einer Arbeit von Huggins und Kaesz^[1] erhielten wir bei der Umsetzung von Technetiumtetrachlorid mit Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Natriumboranat kein dimeres Di-cyclopentadienyl-technetium, $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, sondern mit über 14 % Ausbeute das dem Di-cyclopentadienyl-rheniumhydrid^[2] entsprechende, bisher nicht bekannte Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid, $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$.

Wir gaben zu einer Suspension von 3,9 g TcCl_4 in 60 ml THF bei -50°C 10,5 g NaC_5H_5 . Nach Erwärmen auf 20 °C wurde der purpurrote Mischung 1 g NaBH_4 zugefügt und 10 Std. bei 50 °C gerührt. Abziehen des THF und Sublimation bei 40 bis 60 °C/10⁻² Torr ergab ein gelbes Sublimat. Der Rückstand wurde nochmals in THF gerührt; durch erneute Aufarbeitung erhielten wir eine geringere Menge Sublimat. Reinigung durch Resublimieren und Umkristallisieren aus Toluol führte zu goldgelben Kristalltafeln. Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid ist sehr luftempfindlich, aber thermisch gut beständig und schmilzt unzersetzt bei 150 °C. Es löst sich gut in Benzol und Toluol, weniger gut in Hexan. Das Molgewicht wurde osmometrisch in Benzol zu 225 (ber. 230,2) bestimmt^[3].

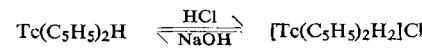
Das IR-Spektrum des $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ in KBr zeigt folgende für π -Cyclopentadienyl-Komplexe charakteristische Banden (in cm^{-1})^[4]: 3045 m, 2910 s (ν_{CH}); 1400 st, 1097 st (ω_{CC}); 995 st

(δ_{CH}); 803 m, 773 st (γ_{CH}). $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$: 3062 m, 2910 s, 1408 m, 1392 st, 1095 st, 998 st, 987 st, 816 st, 795 st]. Die Tc-H-Valenzschwingung liegt in KBr bei 1930 cm^{-1} (m) und in CS_2 bei 1923 cm^{-1} . [Re-H-Valenzschwingung im $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$: 2032 s, 2000 m in KBr und 2016 in CS_2]. Die Kraftkonstante für die Tc-H-Schwingung ist 2,20 mdyn/Å, für die Re-H-Schwingung 2,41 mdyn/Å. Die Metall-Wasserstoff-Bindung ist demgemäß im $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ etwas schwächer als im $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$. Bei $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ und $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ findet sich die gleiche Abstufung^[5].

Das NMR-Spektrum^[6] einer gesättigten Benzol-Lösung von $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ zeigt ein Singulett bei $\tau = 5,6$ mit einer Halbwertsbreite von 1,7 Hz und ein breites Signal im Hydrid-Bereich bei $\tau = 17,8$ mit einer Halbwertsbreite von 40 Hz bei 25 °C. Die relativen Intensitäten der beiden Signale sind etwa 10:1. $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ zeigt dagegen ein Dublett bei $\tau = 5,75$ (Aufspaltung 1,2 Hz) und ein scharfes Signal bei $\tau = 23,0$ mit einer Halbwertsbreite von 6 Hz bei 25 °C. Die gegenüber dem Rhenium-Hydrid-Signal niedrige Lage des Technetium-Hydrid-Signals zeigt eine schwächere Abschirmung an, die mit einer geringeren negativen Ladung am Wasserstoff erklärt werden kann^[7].

Das Massenspektrum^[8] des $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ zeigt als Hauptspitzen die Massen 230 und 229, die dem Molekularion und dem $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ entsprechen. Beide Spitzen sind etwa gleich intensiv, während im Massenspektrum des $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ unter gleichen Bedingungen das $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ nur etwa 65 % der Intensität des Molekularions hat. Diese Verschiebung der Intensitäten ist ein weiterer Hinweis auf die schwächere Metall-Wasserstoff-Bindung in der Tc-Verbindung. Alle anderen Massen sind im Vergleich zu diesen beiden nur schwach vertreten; die Masse 458, $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, wurde nicht beobachtet.

Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid hat basische Eigenschaften. Es läßt sich mit 2 N wäßriger HCl aus Benzol ausschütteln. Durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung des Di-cyclopentadienyl-dihydro-technetium-chlorids mit 2 N NaOH erhält man wieder das freie Hydrid.



Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt mit NH_4PF_6 das schwerlösliche, weiße Di-cyclopentadienyl-dihydrido-technetium-hexafluorophosphat, $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$. Es läßt sich durch Umfällen aus Aceton/Hexan reinigen.

Das IR-Spektrum der Verbindung in KBr zeigt die Normalenschwingungen der Cyclopentadienyl-Liganden bei 3130 st, 2915 s, 1428 st, 1410 st, 1108 s, 1022 m, 1003 m, 764 st (in cm^{-1}). $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$: 3140 st, 2922 s, 1451 m, 1412 st, 1110 s, 1031 m, 1001 m, 784 sh (in cm^{-1}). Die Tc-H-Schwingung erscheint nur schwach bei 1984 cm^{-1} . [Re-H-Schwingung bei 2058 cm^{-1}]

Das NMR-Spektrum^[6] des $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$ in Deuteroaceton zeigt ein Signal bei $\tau = 4,11$ (Triplet, Aufspaltung 0,2 Hz) und ein sehr breites Signal im Hydrid-Bereich bei $\tau = 19,7$. $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$: $\tau = 4,17$ und $\tau = 24,6$.

Wir nehmen an, daß das Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid analog dem $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ eine gewinkelte Struktur besitzt.

Eingegangen am 11. November 1966 [Z 373]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. M. W. Schmidt
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] D. K. Huggins u. H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. 83, 4474 (1961).

[2] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 77, 3421 (1955); M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1958, 3916.

[3] Nach Untersuchungen von P. Laubereau u. B. Kannelakopulos.

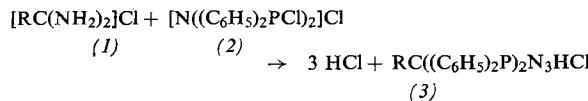
[4] m = mittel, s = schwach, st = stark, stt = sehr stark, sh = Schulter.

- [5] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4854; E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 (1960).
 [6] Nach Untersuchungen von K.-E. Schwarzhans (Varian A 60).
 [7] L. L. Lohr u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 22 (1964).
 [8] Nach Untersuchungen von J. Müller (Atlas CH 4).

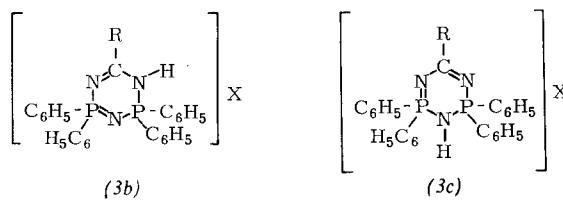
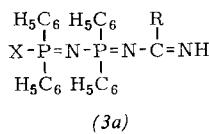
Tetraphenyl-diphosphav-1,3,5-triazine und -diphosphav-1,3,5-triazinium-Salze^[1]

Von A. Schmidpeter und J. Ebeling^[*]

Amidiniumchloride (1) kondensieren mit der äquimolaren Menge Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid (2)^[2] beim Zusammenschmelzen im Vakuum unter Abgabe von



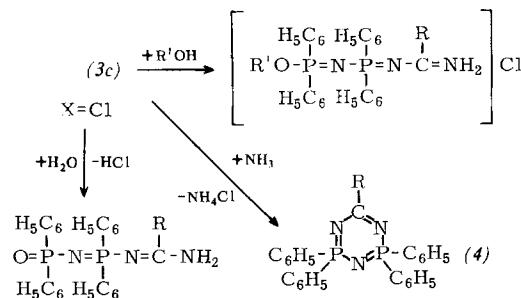
3 mol HCl. Für das Kondensationsprodukt sind die Strukturen (3a) bis (3c), X = Cl, in Betracht zu ziehen. Die Überführbarkeit in ein Tetraphenylborat (X = B(C₆H₅)₄) spricht für eine ionische und somit cyclische Form.



Aus den ³¹P-NMR-Spektren und der Aufspaltung des Protonensignals des C-ständigen Substituenten (R = CH₃, H₅C₆-CH₂) zum Triplette geht die Äquivalenz der beiden Phosphoratome und damit die symmetrische Struktur (3c) hervor^[3]. Die 3-Stellung des Protons ist in Anbetracht des Basizitätsunterschiedes zwischen dem Amidin- (pK_a ≈ 12^[4,5]) und Phosphazene-Stickstoff (pK_a ≈ 2^[6]) überraschend.

R	(3c)	Fp (°C)	δ ³¹ P [a] (ppm)	δ ¹ H(NH) (ppm)	δ ¹ H(CH aliphat.) (ppm)	J _{PH} (Hz)
CH ₃	Cl	192–195	–19,0	–15,2	–2,63	1,8
CH ₃	B(C ₆ H ₅) ₄ ·2 CH ₃ CN	114–116 (Zers.)	–20,4	–1,80	1,6	
C ₆ H ₅ -CH ₂	Cl	182–184	–19,9	–14,2	–4,22	2,6
C ₆ H ₅	Cl	218–225 (Zers.)	–21,9			

[a] Die chemischen Verschiebungen sind in CH₂Cl₂-Lösung gemessen [7] und gegenüber 85-proz. H₃PO₄ bzw. Tetramethylsilan zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben. Die tiefe Lage des Signals des stickstoff-gebundenen Protons unterstreicht die 3-Stellung. Das NH-Signal protonierter Cyclophosphazene wurde früher [8], in Analogie zu dem protonierter organischer Stickstoffheterocyclen, bei –12,5 ppm erwartet, konnte aber nicht beobachtet werden.



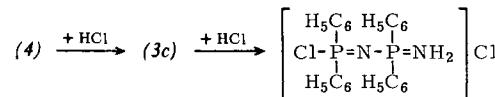
schend und spricht für einen weitgehenden Elektronenausgleich über das Ringgerüst hinweg.

Die Diphosphav-1,3,5-triazinium-chloride (3c) unterliegen leicht der Hydrolyse und Alkoholyse unter Öffnung des Rings zwischen den Positionen 1 und 2. Mit Ammoniak werden dagegen die Diphosphav-1,3,5-triazine (4)^[9] freigesetzt. Im Fall R = C₆H₅ lässt sich die HCl-Abspaltung aus (3c) auch durch längeres Erhitzen im Vakuum erreichen.

(4), R	Fp (°C)	δ ³¹ P [a] (ppm)	δ ¹ H(CH aliphat.) (ppm)	J _{PH} (Hz)
CH ₃	175–177	–15,6	–2,17	2,7
C ₆ H ₅ -CH ₂	113–114	–15,9	–3,67	3,2
C ₆ H ₅	239–241	–17,3		

[a] δ ³¹P wurde in CH₂Cl₂ bzw. C₆H₅Cl, δ ¹H in CCl₄ gemessen.

Die Lösung eines Diphosphav-1,3,5-triazins (4) nimmt bei Atmosphärendruck in Umkehrung des Synthesewegs wieder HCl auf und zwar abhängig vom basizitätsbestimmenden Substituenten R ein (R = C₆H₅) oder zwei mol (R = CH₃):



Die dargestellten Verbindungen (4) sind in polaren organischen Solventien und in Aromaten gut löslich, schwer in Äther, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Wasser. Gegen Wasser und Basen sind die Diphosphav-1,3,5-triazine beständig, von wässriger Säure werden sie in (1) und Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure (C₆H₅)₂OP—NH—PO(C₆H₅)₂ zerlegt.

Eingegangen am 21. November 1966 [Z 384]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. J. Ebeling
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 5. Mittgl. über Phosphazene. – 4. Mittgl.: A. Schmidpeter u. K. Düll, Chem. Ber., im Druck.

[2] E. Fluck u. F. L. Goldmann, Chem. Ber. 96, 3091 (1963).

[3] Allenfalls könnte die Symmetrie auch durch rasche Protonenübertragung zwischen den Ringstickstoffatomen vorgetäuscht werden.

[4] G. Schwarzenbach u. K. Lutz, Helv. chim. Acta 23, 1162 (1940).

[5] J. C. Gage, J. chem. Soc. (London) 1949, 221.

[6] D. Feakins, W. A. Last, N. Neemuchwala u. R. A. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1965, 2804.

[7] Die ³¹P-NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht aufgenommen.

[8] T. Moeller u. S. G. Kokalis, J. inorg. nuclear Chem. 25, 875 (1963).

[9] A. Schmidpeter u. R. Böhm, Angew. Chem. 77, 1038 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 990 (1965).

Synthese des 7-Amino-6-methoxy-5,8-chinolindions

Von T. K. Liao, W. H. Nyberg und C. C. Cheng^[*]

Das tumorhemmende Antibioticum Streptonigrin (1)^[1] enthält ein 5,8-Chinolindion-System. Beim Versuch zur Totalsynthese konnte bisher lediglich das 7-Amino-6-hydroxy-5,8-chinolindion (2a) hergestellt werden^[2].