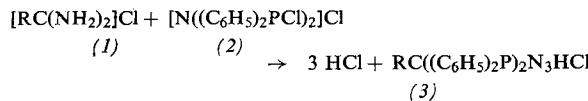


- [5] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4854; E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 (1960).
 [6] Nach Untersuchungen von K.-E. Schwarzhans (Varian A 60).
 [7] L. L. Lohr u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 22 (1964).
 [8] Nach Untersuchungen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

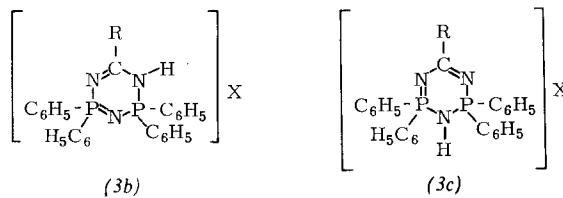
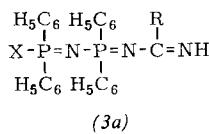
Tetraphenyl-diphosphav-1,3,5-triazine und -diphosphav-1,3,5-triazinium-Salze^[1]

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



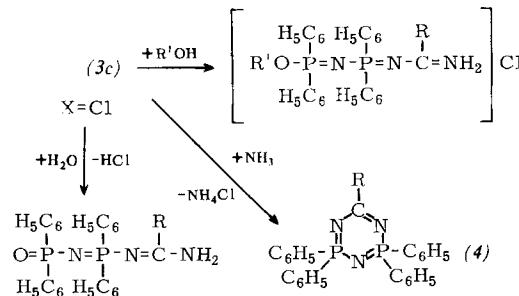
3 mol HCl. Für das Kondensationsprodukt sind die Strukturen (3a) bis (3c), X = Cl, in Betracht zu ziehen. Die Überführbarkeit in ein Tetraphenylborat (X = B(C₆H₅)₄) spricht für eine ionische und somit cyclische Form.



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.



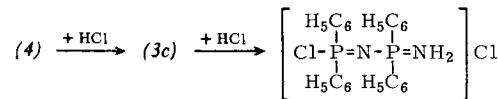
schend und spricht für einen weitgehenden Elektronenausgleich über das Ringgerüst hinweg.

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.

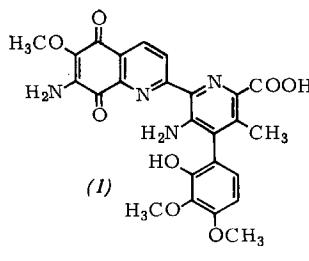
[8] T. Moeller u. S. G. Kokalis, J. inorg. nuclear Chem. 25, 875 (1963).

[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].



Uns gelang nun die Synthese des 7-Amino-6-methoxy-5,8-chinolindions (2) durch Bromierung^[3] des 6-Methoxy-5,8-chinolindions^[4]. Dabei entsteht in quantitativer Ausbeute 7-Brom-6-methoxy-5,8-chinolindion (3) [Fp = 185–187 °C (Zers.)], das sich bei der Ammonolyse (in H₂O oder C₂H₅OH) bei Raumtemperatur leider nicht in (2), sondern durch nucleophilen Angriff^[3,5] des NH₃ quantitativ in 6-Amino-7-brom-5,8-chinolindion (4) [Fp = 314 °C (Zers.)] umwandelt.

Behandelt man (3) bei Raumtemperatur mit einer äquivalenten NaN₃-Menge (in H₂O:C₂H₅OH = 1:1 v/v), so erhält man nahezu quantitativ 7-Azido-6-methoxy-5,8-chinolindion (5) [orangegegelbe Blättchen; Fp = 145 °C (Zers.); IR-Banden: 1270 (aromat. Äther), 1652 und 1680 (Carbonyl), 2130 cm⁻¹ (Azid)], vielleicht durch nucleophilen Angriff^[5] und Addition eines Azidions an der 6-Stellung, woraufhin es über die 7-Stellung zu einem Triazol-Ringschluß, Br[⊖]-Abspaltung und synchroner Ringöffnung kommt.

Hydriert^[6] man (5) in Methanol bei Raumtemperatur mit Wasserstoff am Platinoxid-Kontakt, so bildet sich in 60-proz. Ausbeute das 7-Amino-6-methoxy-5,8-chinolindion (2) in purpurroten Blättchen [Fp = 202–203 °C (Zers.)], aus Äthylacetat; λ_{max} (bei pH = 1 und 11) = 232 m μ (ϵ = 16300 und 17000), 271 (13700 und 17400), 475 (2550 und 2800); IR-Banden: 1270 (aromat. Äther), 1700 (Carbonyl), 3250 (Hydroxyl), 3500 cm⁻¹ (Amino).

(2) wird mit einem 4-[2-Alkoxy-3,4-bis(methoxy)]-5-alkylamino-6-lithium-3-methyl-2-pyridincarbonsäureester über mehrere Zwischenstufen zum Streptonigrin (1) umgesetzt.

Eingegangen am 24. November 1966 [Z 388]

[*] Dr. T. K. Liao, W. H. Nyberg und Dr. C. C. Cheng
Midwest Research Institute
425 Volker Boulevard, Kansas City, Missouri (USA)

[1] K. V. Rao u. W. P. Cullen: Antibiotics Annual (1959–1960). Interscience, New York 1960, S. 950; J. J. Oleson, L. A. Calderella, K. J. Mjos, A. R. Reith, R. S. Thie u. I. Toplin, Antibiotics and Chemotherapy 11, 158 (1961); W. L. Wilson, C. Labra u. E. Barrist, ibid. 11, 147 (1961); K. V. Rao, K. Biemann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 85, 2532 (1963); S. L. Rivers, R. M. Whittington u. T. J. Medrek, Cancer Chemotherapy Reports 46, 17 (1965); P. F. Nora, J. C. Kukral, T. Soper u. F. W. Preston, ibid. 48, 41 (1965).

[2] T. Kamei u. K. Ogasawara, J. pharmac. Soc. Japan (Yaku-gakuzasshi) 85, 985 (1965); 86, 55 (1966).

[3] W. A. Remers u. M. J. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 88, 804 (1966).

[4] Y. T. Pratt u. N. L. Drake, J. Amer. chem. Soc. 77, 37 (1955).

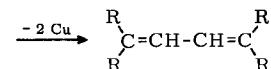
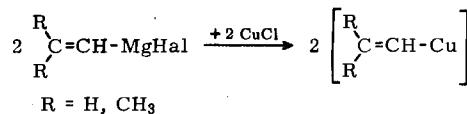
[5] Y. T. Pratt, J. org. Chemistry 27, 3905 (1962).

[6] L. F. Fieser u. J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. 57, 1482 (1935).

Synthese von Dienen aus Vinylhalogeniden über Organokupferverbindungen^[1]

Von Th. Kauffmann und W. Sahn^[*]

Nach Normant^[2] sind Tetrahydrofuran-Lösungen von Vinylmagnesiumhalogeniden von den Vinylhalogeniden aus leicht zugänglich. Wir ließen solche Lösungen bei –40 bis –60 °C unter Stickstoff zu einer CuCl-Suspension in Tetrahydrofuran tropfen und erhielten intensiv grüne oder rote Gemische, die vermutlich Vinylkupfer(I)-Verbindungen enthielten. Beim Erwärmen auf +20 °C bildeten sich unter Verschwinden der intensiven Färbung und unter Abscheidung elementaren Kupfers in guter Ausbeute konjugierte Diene^[3].



Durchgeführte Umsetzungen:

Vinylmagnesiumchlorid → 1,3-Butadien^[5] (Ausb. ^[4] 60,5%; grüne Zwischenstufe); 2-Methylprop-1-enyl-magnesiumbromid → 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (Ausb. 97%; tiefgrüne Zwischenstufe); *cis*- und *trans*-Prop-1-enyl-magnesiumbromid [4,8:1] → Gemisch (Ausb. 81%; rote Zwischenstufen) von *cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-2,4-Hexadien [14,4:7,3:1].

Eingegangen am 1. Dezember 1966 [Z 390]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. W. Sahn
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

[2] H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1957, 728.

[3] Vgl. die Bildung von Dicyan aus CuCN [J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 287, 323 (1895)], von Diacetylenen aus Kupfer-acetylienen [Chem. Reviews 57, 215 (1957)], von Biphenyl aus Phenylkupfer [H. Gilman u. J. M. Straley, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 821 (1936)].

[4] Ausbeuten allgemein auf Grignard-Verbindung bezogen.

[5] Nach Ch. J. Leyes, DRP. 569 343 (1929); Chem. Abstr. 1930, 2142 entsteht 1,3-Butadien beim Überleiten von Vinylchlorid über Cu- oder Fe-Späne bei 100 bis 400 °C.