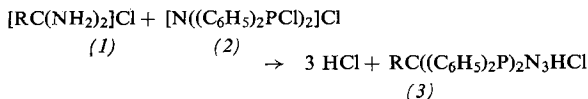


- [5] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4854; E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 (1960).
- [6] Nach Untersuchungen von K.-E. Schwarzthans (Varian A 60).
- [7] L. L. Lohr u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 22 (1964).
- [8] Nach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

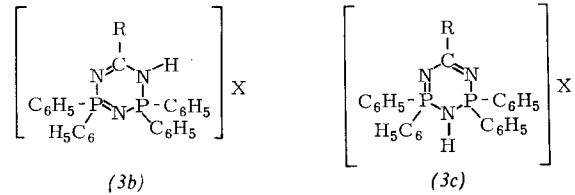
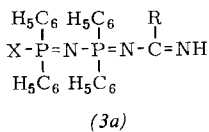
# Tetraphenyl-diphospha<sup>v</sup>-1,3,5-triazine und -diphospha<sup>v</sup>-1,3,5-triazinium-Salze <sup>[1]</sup>

Von *A. Schmidpeter* und *J. Ebeling*<sup>[\*]</sup>

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 ( $X = B(C_6H_5)_4$ ) spricht für eine ionische und somit cyclische Form.



Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und der Aufspaltung des Protonensignals des C-ständigen Substituenten ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_6$ - $\text{CH}_2$ ) zum Triplet geht die Äquivalenz der beiden Phosphoratom- und damit die symmetrische Struktur (3c) hervor<sup>[3]</sup>. Die 3-Stellung des Protons ist in Anbetracht des Basizitätsunterschiedes zwischen dem Amidin- ( $\text{pKs} \approx 12^{[4,5]}$ ) und Phosphazenen-Stickstoff ( $\text{pKs} \approx 2^{[6]}$ ) über-

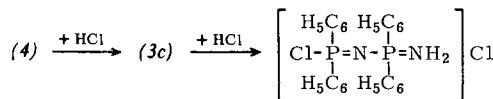
schend und spricht für einen weitgehenden Elektronenausgleich über das Ringgerüst hinweg.

Die Diphospha<sup>V</sup>-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 Diphospha<sup>V</sup>-1,3,5-triazine (4) [9] freigesetzt. Im Fall R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> läßt sich die HCl-Abspaltung aus (3c) auch durch längeres Erhitzen im Vakuum erreichen.

(4), R	Fp (°C)	$\delta^{31}\text{P}$ [a] (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{CH aliph.})$ (ppm)	J <sub>PH</sub> (Hz)
CH <sub>3</sub>	175–177	–15,6	–2,17	2,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>2</sub>	113–114	–15,9	–3 67	3,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	239–241	–17,3		

[a]  $\delta^{31}\text{P}$  wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\delta^1\text{H}$  in  $\text{CCl}_4$  gemessen.

Die Lösung eines Diphospha<sup>V</sup>-1,3,5-triazins (4) nimmt bei Atmosphärendruck in Umkehrung des Synthesewegs wieder HCl auf und zwar abhängig vom basizitätsbestimmenden Substituenten R ein (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) oder zwei mol (R = CH<sub>3</sub>):



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 Diphospha<sup>V</sup>-1,3,5-triazine beständig, von wäßriger Säure werden sie in (1) und Tetraphenylimidodiphosphinsäure  $(C_6H_5)_2OP-NH-PO(C_6H_5)_2$  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. Mittlg. über Phosphazene. — 4. Mittlg.: A. Schmidpeter u. K. Düll, Chem. Ber., im Druck.

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

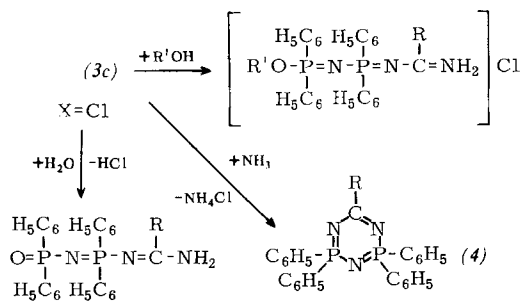
[3] Allenfalls könnte die Symmetrie auch durch rasche Protonenübertragung zwischen den Ringstickstoffatomen vorgetauscht werden.

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

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

R	X <sup>(3c)</sup>	Fp (°C)	δ <sup>31</sup> P [a] (ppm)	δ <sup>1</sup> H(NH) (ppm)	δ <sup>1</sup> H(CH aliphatic) (ppm)	J <sub>PH</sub> (Hz)
CH <sub>3</sub>	Cl	192–195	–19,0	–15,2	–2,63	1,8
CH <sub>3</sub>	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	2 CH <sub>3</sub> CN	114–116 (Zers.)	–20,4	–1,80	1,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub>	Cl	182–184	–19,9	–14,2	–4,22	2,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	218–225 (Zers.)	–21,9			

[a] Die chemischen Verschiebungen sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gemessen [7] und gegenüber 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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.



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

[7] Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht aufgenommen.

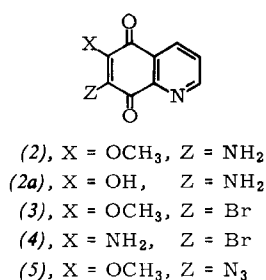
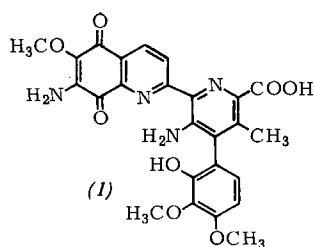
[8] T. Moeller u. S. G. Kokalis, J. inorg. nuclear Chem. 25, 875 (1963).

[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*<sup>[\*</sup>

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



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

Behandelt man (3) bei Raumtemperatur mit einer äquivalenten NaN<sub>3</sub>-Menge (in H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1 v/v), so erhält man nahezu quantitativ 7-Azido-6-methoxy-5,8-chinolindion (5) [orangegelbe Blättchen; Fp = 145 °C (Zers.); IR-Banden: 1270 (aromat. Äther), 1652 und 1680 (Carbonyl), 2130 cm<sup>-1</sup> (Azid)], vielleicht durch nucleophilen Angriff<sup>[5]</sup> und Addition eines Azidions an der 6-Stellung, woraufhin es über die 7-Stellung zu einem Triazol-Ringschluß, Br<sup>-</sup>-Abspaltung und synchroner Ringöffnung kommt.

Hydriert<sup>[6]</sup> 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<sub>max</sub> (bei pH = 1 und 11) = 232 mμ (ε = 16300 und 17000), 271 (13700 und 17400), 475 (2550 und 2800); IR-Banden: 1270 (aromat. Äther), 1700 (Carbonyl), 3250 (Hydroxyl), 3500 cm<sup>-1</sup> (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. Kametani u. K. Ogasawara, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 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).

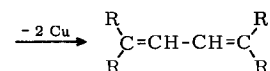
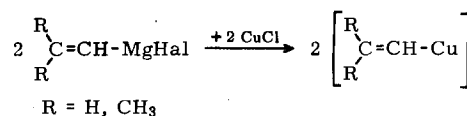
[5] Y. T. Pratt, J. org. Chemistry 27, 3905 (1962).

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

## Synthese von Dienen aus Vinylhalogeniden über Organokupferverbindungen<sup>[1]</sup>

Von Th. Kauffmann und W. Sahn<sup>[\*]</sup>

Nach Normant<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup>.



Durchgeführte Umsetzungen:

Vinylmagnesiumchlorid → 1,3-Butadien<sup>[5]</sup> (Ausb. <sup>[4]</sup> 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 Kupferacetyleniden [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. 569343 (1929); Chem. Abstr. 1930, 2142 entsteht 1,3-Butadien beim Überleiten von Vinylchlorid über Cu- oder Fe-Späne bei 100 bis 400 °C.