

[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).

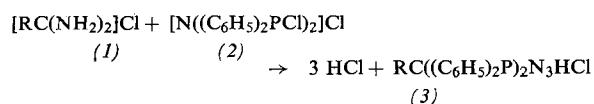
[7] L. L. Lohr u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 22 (1964).

[8] Nach Untersuchungen von J. Müller (Atlas CH 4).

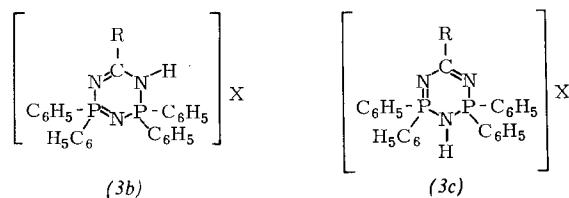
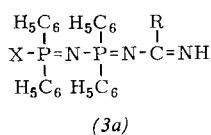
Tetraphenyl-diphosphav-1,3,5-triazine und -diphosphav-1,3,5-triazinium-Salze^[1]

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



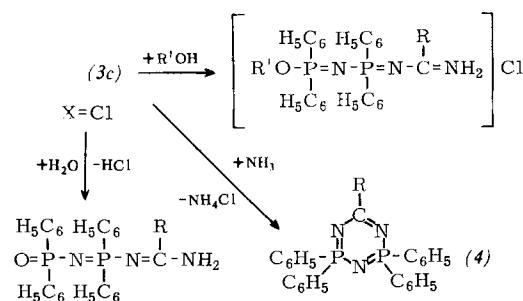
3 mol HCl. Für das Kondensationsprodukt sind die Strukturen (3a) bis (3c), X = Cl, in Betracht zu ziehen. Die Überführbarkeit in ein Tetraphenylborat (X = B(C₆H₅)₄) spricht für eine ionische und somit cyclische Form.



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)	$\delta^{31}\text{P}$ [a] (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{NH})$ (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{CH aliphat.})$ (ppm)	$\text{J}_{\text{PH}}(\text{Hz})$
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 protonierten organischer Stickstoffheterocyclen, bei −12,5 ppm erwartet, konnte aber nicht beobachtet werden.



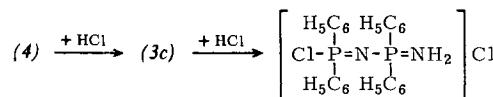
sprechend und spricht für einen weitgehenden Elektronenausgleich über das Ringgerüst hinweg.

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)	$\delta^{31}\text{P}$ [a] (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{CH aliphat.})$ (ppm)	$\text{J}_{\text{PH}}(\text{Hz})$
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] $\delta^{31}\text{P}$ wurde in CH₂Cl₂ bzw. C₆H₅Cl, $\delta^1\text{H}$ 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].