

Coenzym Q₁ (4c) ist stabiler als die Fluor-Verbindung (4b). Im Reaktionsansatz ließ sich (4a) nicht nachweisen.

Eingegangen am 4. August 1967 [Z 613]

[*] Dr. H. Schumacher
Organisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168
Priv.-Doz. Dr. H. Machleidt
Dr. Karl Thomae GmbH.
795 Biberach

[**] Auszug aus der Dissertation von H. Schumacher, Universität Bonn, 1965.

[1] O. Isler, U. Gloor, R. A. Morton, R. Ruegg u. O. Wiss, *Helv. chim. Acta* 41, 2361 (1958).

[2] R. Ruegg, U. Gloor, R. N. Goel, R. Ryser, O. Wiss u. O. Isler, *Helv. chim. Acta* 42, 2616 (1959).

[3] C. H. Shunk, B. O. Linn, E. L. Wong, P. E. Wittreich, F. M. Robinson u. K. Folkers, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4753 (1958).

[4] Jeweils durch Hydrierung von 2,3-Dimethoxy-6-methylbenzochinon (W. K. Anslow, J. N. Ashley u. H. Raistrick, *J. chem. Soc. (London)* 1938, 439) in Methanol in Gegenwart von Lindlar-Katalysator dargestellt.

[5] O. Mancera, G. Rosenkranz u. F. Sondheimer, *J. chem. Soc. (London)* 1953, 2189.

[6] H. Machleidt u. R. Wessendorf, *Liebigs Ann. Chem.* 674, 1 (1964).

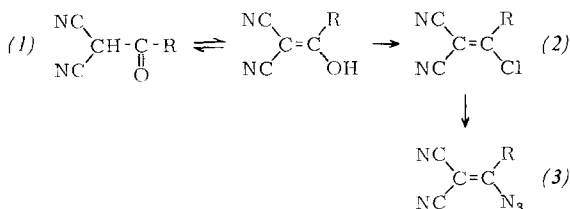
[7] A. R. Bottini u. R. E. Olsen, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 195 (1962).

[8] S. Putai: *The Chemistry of Alkenes*. Interscience, New York 1964.

Abbau von 2-Azidoäthylen-1,1-dicarbonitrilen^[1]

Von K. Friedrich^[*]

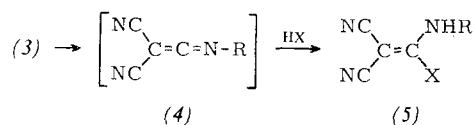
Die Acylmalonsäuredinitrile (1), R = H^[2], CH₃^[3], C₆H₅^[4], lassen sich mit Phosphorpentachlorid, in Form ihrer Alkalisalze auch mit Phosphoroxichlorid in die 2,2-Dicyanvinylchloride (2) überführen. Die Reaktionsfähigkeit von (2) ist der der Carbonsäurechloride vergleichbar, entsprechend dem Prinzip der Analogie der Strukturelemente =O und =C(CN)₂ bei organischen Verbindungen^[5]. So werden aus (2) mit Natriumazid in Aceton-Wasser (2:1 v/v) bei 0–5 °C in glatter Reaktion die 2-Azidoäthylen-1,1-dicarbonitrile (3) erhalten.



	R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)	Ausb. (%)
(2)	H	83/18	70
	CH ₃	92/15	62
	C ₆ H ₅	126/0,1	55
		74–75	
(3)	H	79–80 (Zers.)	71
	CH ₃	Öl	68
	C ₆ H ₅	80 (Zers.)	79

Die Azide (3) zerfallen langsam schon bei 20 °C, schnell beim Erwärmen auf 60–70 °C unter Verlust von einem mol Stickstoff. In inerten Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Dimethoxyäthan entstehen dabei polymere Produkte. Einen Hinweis auf den Verlauf der Reaktion erhält man, wenn man die Zersetzung in Dimethoxyäthan in Gegenwart von Verbindungen des Typs HX wie Äthanol, Chlorwasserstoff oder bei R = C₆H₅ auch Anilin^[**] durchführt. Es entstehen dann

die 2-Aminoäthylen-1,1-dicarbonitrile (5). Das Zwischenprodukt (4), R = H, kann beim Arbeiten in Aceton-Wasser in Form des Tetramethyl-ammonium-Salzes isoliert werden. Es ist das Tautomere des Methantricarbonitrils^[6]. Daraus



(5)	X = Cl		X = OC ₂ H ₅		X = NHC ₆ H ₅	
	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb (%)
R = H	147 [a]	44	225 [b]	61	—	—
R = CH ₃	164	35	98 [c]	58	—	—
R = C ₆ H ₅	167	74	145	79	263 [d]	86

[a] Lit. [8] Fp = 147 °C; [b] Lit. [7] Fp = 225–226 °C; [c] Lit. [7] Fp = 98–99 °C; [d] Lit. [9] Fp = 263–264,5 °C.

läßt sich schließen, daß der Rest R bei der Stickstoffabspaltung an das verbleibende N-Atom wandert unter Bildung der 2-Iminoäthylen-1,1-dicarbonitrile (4), die dann mit HX zu (5) reagieren. Die Reaktion entspricht somit dem Curtius-Abbau der Carbonsäureazide, wobei hier der Dicyanvinylrest die Carbonylgruppe vertritt.

Eingegangen am 28. Juli 1967 [Z 617]

[*] Dr. K. Friedrich
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

[2] R. Schenck u. H. Finken, *Liebigs Ann. Chem.* 462, 170 (1928).

[3] F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, *Liebigs Ann. Chem.* 521, 95 (1936).

[4] A. Dornow u. H. Grabböfer, *Chem. Ber.* 91, 1824 (1958).

[5] K. Wallenfels, *Chimia* 20, 303 (1966).

[**] Anilin konnte nur bei R = C₆H₅ als Anfangreagens benutzt werden, da die anderen Azide (3) ihre Azidogruppe gegen den Anilinoest austauschen, bevor die Stickstoffabspaltung eintritt.

[6] H. Schmidtman, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 29, 1171 (1896).

[7] W. J. Middleton u. V. A. Engelhardt, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2788 (1958).

[8] E. Allenstein, *Chem. Ber.* 96, 3230 (1963).

[9] R. Gompper u. R. Kunz, *Chem. Ber.* 98, 1391 (1965).

Thiophosphoryl-difluorid-fluorosulfat^[1]

Von M. Lustig^[*]

Phosphoryl-fluorosulfat, PO(OSO₂F)₃, die erste Verbindung mit einer an Phosphor gebundenen Fluorosulfat-Gruppe, zersetzt sich oberhalb 100 °C langsam zu den Phosphoryl-fluorid-fluorosulfaten POF(OSO₂F)₂ und POF₂(OSO₂F)^[2]. Uns gelang die Synthese des bereits bei Raumtemperatur unbeständigen Thiophosphoryl-difluorid-fluorosulfates, PSF₂(OSO₂F).

Die höchste Ausbeute erzielt man bei langsamer Zugabe von Peroxydisulfuryl-difluorid (0,33 mmol) zu Thiophosphorylbromid-difluorid (0,57 mmol) bei –45 °C in einem 50-ml-Rundkolben. Nach halbstündigem Stehen bei –45 °C läßt man das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Es besteht aus 0,46 mmol PSF₂(OSO₂F) entsprechend einer Ausbeute von 81 %, 0,04 mmol POF₃, 0,09 mmol SO₂, 0,01 mmol PSF₃, 0,03 mmol unverbrauchtem PSF₂Br sowie einer kleinen Menge eines gelben Festkörpers. Zur Reinigung treibt man das Gemisch durch zwei Kältefallen (–95 und –119 °C), von denen die zweite das farblose PSF₂(OSO₂F) zurückhält.

Das sogleich nach der Reinigung durch Messung der Dampfdichte ermittelte Molekulargewicht des $\text{PSF}_2(\text{OSO}_2\text{F})$ betrug 197,1 (ber.: 200,1). Das ^{19}F -NMR-Spektrum (CCl_3F als innerer Standard) enthält Signale bei $\varphi = -47,5$ [an Schwefel gebundenes Fluor] sowie bei $\varphi = 27,6$ und $57,7$ ($J_{\text{P}-\text{F}_2} = 1240$ Hz) (an Phosphor gebundenes Fluor). Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale bei höherem Feld im Vergleich zu dem bei niedrigerem Feld beträgt 1,8:1. Das Signal bei niedrigerem Feld ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom und den daran befindlichen Fluoratomen zu einem Multiplett aufgespalten, während die beiden Signale bei höherem Feld Dubletts sind ($J_{\text{F}-\text{F}_2} = 4$ Hz). Das ^{31}P -NMR-Spektrum (H_3PO_4 als interner Standard) enthält ein bei -165 Hz zentriertes Triplett mit $J_{\text{P}-\text{F}_2} = 1221$ Hz. Das NMR-Spektrum von $\text{POF}_2(\text{OSO}_2\text{F})$ ist ähnlich [2]. Das Massenspektrum zeigt intensive Spitzen bei folgenden Massenzahlen: 32 (S^{2+} ; relative Intensität: 24,4), 47 (PO ; 7,4), 48 (SO^+ ; 4,6), 50 (PF^+ ; 8,4), 64 (SO_2^+ ; 28,4), 67 (SOF^+ ; 31,2), 69 (PF_2^+ ; 100), 80 (SO_3^+ ; 8,5), 82 (PSF^+ ; 3,1), 83 (SO_2F^+ ; 78,5), 98 (PSFO^+ ; 9,5), 101 (PSF_2^+ ; 37,9), 117 (PSF_2O^+ ; 7,4) und 200 [$\text{PSF}_2(\text{OSO}_2\text{F})$; 17,3]. Das IR-Spektrum enthält Hauptbanden bei 1493 (st, asymmetrische S=O-Streckschwingung), 1250 (st, symmetrische S=O-Streckschwingung [3]), 985 (sst), 943 (sst) (beide im Gebiet der P-F- und P-O-Streckschwingungen [2,4]), 862 (st, S-F-Streckschwingung [3]), 788 (mst, S-O-Streckschwingung) und ca. 671 cm^{-1} (m, breit, P=S-Streckschwingung).

Eine reine Probe von $\text{PSF}_2(\text{OSO}_2\text{F})$ in einer IR-Gasküvette bei einem Druck von 10 Torr war nach 3 Std. etwa zur Hälfte, nach 7 Std. fast vollständig und nach 24 Std. gänzlich zerfallen (IR- und massenspektroskopischer Nachweis). Zerfallsprodukte sind SO_2 und POF_3 im Molverhältnis etwa 2:1, eine kleine Menge $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ sowie ein gelber Festkörper.

Eingegangen am 19. August 1967 [Z 615]

[*] Dr. M. Lustig

Rohm and Haas Co., Redstone Research Laboratories
Huntsville, Alabama 35807 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde vom U.S. Army Missile Command, Redstone Arsenal, Alabama (Contract No. DAAH 01-67-C-0655) unterstützt.

[2] D. D. DesMarteau u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 5, 1829 (1966).

[3] M. Lustig, Inorg. Chem. 4, 1828 (1965).

[4] A. Müller, E. Niecke u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 350, 246 (1967).

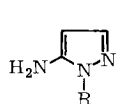
[5] Zur Definition von φ siehe G. Filipovich u. G. V. D. Tiers, J. phys. Chem. 63, 761 (1959).

Pyrazolo[3,4-b]pyridine [1]

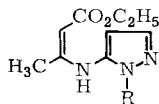
Von H. Dorn und A. Zubek [*]

Pyrazolo[3,4-b]pyridine (3) sind ein neuer Typ potentieller Purin-Antagonisten. Bisher waren nur Vertreter von (3) bekannt, die an C-3 eine OH-Gruppe [2] oder an N-1 oder N-2 einen Phenylrest tragen [3] und somit als Antimetaboliten uninteressant sind.

Aus 3(5)-Aminopyrazol (1a) sowie aus 5-Amino-1-methyl- (1b) und 5-Amino-1-benzyl-pyrazol (1c) [$\text{Fp} = 70-72^\circ\text{C}$]



(1)



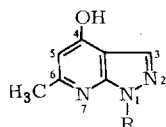
(2)

(a), R = -H

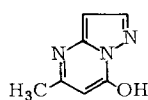
(b), R = -CH₃

(c), R = -CH₂C₆H₅

(d), R = -COCH₃



(3)



(4)

entstehen mit einem mol eines β -Ketocarbonsäureesters, z.B. Acetessigester, mit 80–90 % Ausbeute Bicyclen: aus (1a) 7-Hydroxy-5-methyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin (4) [4], aus (1b) und (1c) [5] in siedendem Eisessig 4-Hydroxy-1,6-dimethyl- (3b) [$\text{Fp} = 270-272^\circ\text{C}$] bzw. 1-Benzyl-4-hydroxy-6-methyl-pyrazolo[3,4-b]pyridin (3c) [$\text{Fp} = 227-228^\circ\text{C}$]. Die Stellung der Substituenten in (3b) und (3c) sicherten wir durch eine zweite Synthese, die Cyclisierung von (2b) bzw. (2c) in siedendem Äthylenglykol.

Die hydrogenolytische Entbenzylierung von (3c) in Eisessig [Pd-Kohle, 50°C] lieferte überraschenderweise 1-Acetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyrazolo[3,4-b]pyridin (3d) [$\text{Fp} = 236$ bis 239°C , Nadeln aus Äthanol]. Das IR-Spektrum von (3d) in KBr zeigt neben einer intensiven, breiten Carbonylbande, $\nu(\text{CO}) = 1655\text{ cm}^{-1}$, die der tautomeren 4-Pyridon-Struktur zuzuordnen ist, eine Carbonylaborption für N-CO-CH₃ bei 1749 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum [in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$] enthält ein Dublett für die 6-CH₃-Gruppe bei $\tau = 7,69$ und ein Singulett für N-CO-CH₃ bei $\tau = 7,33$; dagegen gleicht das NMR-Spektrum von (3d) in D₂O, das NaOD enthält, völlig dem von (3a), d.h. in der N-Acetylgruppe muß ein außerordentlich schneller Deuteriumaustausch erfolgen. Beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von (3d) fällt 4-Hydroxy-6-methyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (3a) [$\text{Fp} = 319-322^\circ\text{C}$] aus, das wir auch direkt aus (3c) mit Natrium in flüssigem Ammoniak mit 95 % Ausbeute erhielten und mit POCl_3 in 4-Chlor-6-methyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin [$\text{Fp} = 154$ bis 156°C] überführten. Im festen Zustand liegt (3a) überwiegend in der tautomeren 4-Pyridon-Struktur vor, in KBr $\nu(\text{CO}) = 1650\text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 30. August 1967 [Z 614]

[*] Dr. H. Dorn und Dr. A. Zubek

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] XIII. Mitteilung über Potentielle Cytostatica. – XII. Mitteilung: H. Dorn u. M. Schütt, Z. Chem. 7, 276 (1967).

[2] E. C. Taylor u. J. W. Barton, J. Amer. chem. Soc. 81, 2448 (1959); A. Dornow u. M. Siebrecht, Chem. Ber. 93, 1106 (1960); G. M. Badger u. R. P. Rao, Austral. J. Chem. 18, 1267 (1965).

[3] S. Checchi, P. Papini u. M. Ridi, Gazz. chim. ital. 85, 1160 (1955); Chem. Abstr. 50, 10097 (1956); Ss. W. Tabak, J. J. Grandberg u. A. N. Kosst, Chim. geterocikličeskich Soedinenij 1965, 116; Chem. Zbl. 1966, 37-0992.

[4] H. Dorn u. A. Zubek, Z. Chem., im Druck; vgl. auch Y. Makisumi, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] 10, 612 (1962); Chem. Abstr. 58, 13949 (1963).

[5] (1c) entstand mit 90 % Ausbeute durch Verseifen und Decarboxylieren des aus Benzylhydrazin und Äthoxymethylencyanessigester in siedendem Äthanol gewonnenen 5-Amino-1-benzyl-4-äthoxycarbonyl-pyrazols [$\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$].

NH...S-Wasserstoffbrücken und Struktur der Anionen im Ammonium-diamidothiophosphat und im Diammonium-amidothiophosphat

Von D. Mootz, W. Look, G. Saßmannshausen und J. Goldmann [*]

Die Kristallstrukturen von Ammonium-diamidothiophosphat (1), $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$, und von Diammonium-amidothiophosphat (2), $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$, wurden anhand dreidimensionaler photographischer Röntgenreflexions-Daten bestimmt [1]. (1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1$, (2) triklin in $P \bar{1}$. Beide Verbindungen enthalten zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Strukturen wurden aus den Pattersonfunktionen bestimmt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die erzielten R-Faktoren betragen für (1) 0,063 (688 unabhängige beobachtete Daten) und für (2) 0,101 (1087 Daten). Die Verfeinerung von (2) ist noch nicht abgeschlossen.

Abbildung 1 zeigt im linken Teil die Elektronendichtefunktion von (1) und rechts die den Wasserstoffatomen entsprechenden Maxima einer Differenz-Fouriersynthese. Die Elek-