

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).

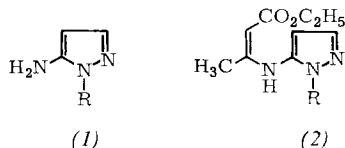
[5] Zur Definition von φ siehe G. Filipovich u. G. V. D. Tiers, *J. phys. Chem.* 63, 761 (1959).

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) [$\text{Fp} = 70-72^\circ\text{C}$]

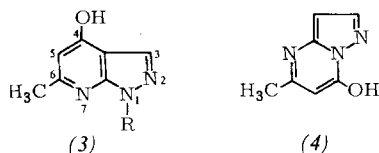


(a), $\text{R} = -\text{H}$

(b), $\text{R} = -\text{CH}_3$

(c), $\text{R} = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(d), $\text{R} = -\text{COCH}_3$



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 $\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$ bei 1749 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum [in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$] enthält ein Dublett für die 6- CH_3 -Gruppe bei $\tau = 7,69$ und ein Singulett für $\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$ bei $\tau = 7,33$; dagegen gleicht das NMR-Spektrum von (3d) in D_2O , 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 $\text{P } 2_1$, (2) triklin in $\text{P } \bar{1}$. 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-

tronendichtefunktion von (2) ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel in den Anionen sind in der Tabelle aufgeführt. Die Standardabweichungen betragen 0,004 bis 0,008 Å und 0,3 bis 0,5 °C. Die Bindungslängen von (1) sind auf thermische Bewegung korrigiert. Sämtliche Bindungslängen P–X sind kürzer als reine Einfachbindungen, wie es für Substanzen dieser Art als Folge von zusätzlichen $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteilen zu erwarten ist und oft bestätigt wurde [2].

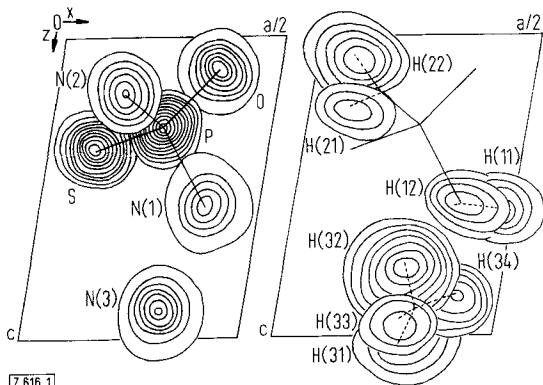


Abb. 1. Links: Elektronendichteverteilung im $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$ (1). Rechts: Den Wasserstoffatomen in (1) entsprechende Maxima.

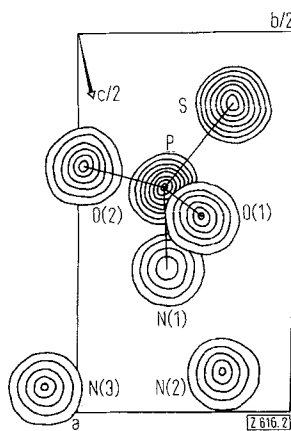


Abb. 2. Elektronendichteverteilung im $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$ (2).

	(1)		(2)
P–O	1,533 Å	P–O(1)	1,532 Å
P–S	1,998	P–O(2)	1,510
P–N(1)	1,681	P–S	2,043
P–N(2)	1,693	P–N(1)	1,689
O–P–S	114,0 °	O(1)–P–O(2)	114,3 °
O–P–N(1)	110,4	O(1)–P–S	109,6
O–P–N(2)	105,5	O(1)–P–N(1)	105,3
S–P–N(1)	108,0	O(2)–P–S	111,3
S–P–N(2)	114,3	O(2)–P–N(1)	104,6
N(1)–P–N(2)	104,2	S–P–N(1)	111,6

Eine Analyse aller interatomaren Abstände und Winkel zeigte, daß in beiden Verbindungen das Schwefelatom durch drei Wasserstoffbrücken $\text{NH}\cdots\text{S}$ an der komplexen dreidimensionalen Vernetzung der Ionen teilnimmt. Die entsprechenden Abstände zwischen dem Stickstoffatom und dem Schwefelatom betragen 3,400, 3,452 und 3,484 Å für (1) und 3,312, 3,376 und 3,478 Å für (2). Diese Angaben vermehren das spärliche Datenmaterial über strukturanalytisch belegte Wasserstoffbrücken mit einem Schwefelatom als Bindungspartner.

Eingegangen am 18. Juli und 7. September 1967 [Z 616]

[*] Doz. Dr. D. Mootz, Dr. W. Look, Dr. G. Saßmannshausen und Dipl.-Chem. J. Goldmann
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstr.

[1] Darstellung der Substanzen: H. Falius, Chem. Ber. 98, 3270 (1965). Wir danken Herrn Dr. Falius für die Substanzen.

[2] D. W. J. Cruickshank, J. chem. Soc. (London) 1961, 5486.

Additions-Umlagerungsreaktionen von Übergangsmetallcarbenkomplexen mit Selenophenol

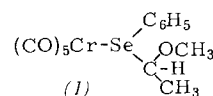
Von E. O. Fischer und V. Kiener[*]

Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom reagiert mit Thiophenol unter nucleophiler Substitution der OCH_3 -Gruppe am Carben-C-Atom durch die SC_6H_5 -Gruppe zu braunem $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ [1]. Bei der Umsetzung der Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs [2] mit stärker nucleophilem Selenophenol unter Luftausschluß in Hexan erhielten wir dagegen, durch Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt, in neuartiger Additionsreaktion bräunlichgelbes $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrO}_6\text{Se}$ ($\text{Fp} = 74^\circ\text{C}$), braunes $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{MoO}_6\text{Se}$ und grünlichgelbes $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{WO}_6\text{Se}$ ($\text{Fp} = 85^\circ\text{C}$). Tabelle 1 gibt die Lage sowie plausibelste Zuordnung der Signale in den PMR-Spektren der drei diamagnetischen $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{MO}_6\text{Se}$ -Komplexe [3]. Die Kopplungskonstante $J_{\text{CH}_3-\text{CH}}$ beträgt in allen Fällen 6 Hz.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale aufgenommen in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Chemische Verschiebungen in τ . Relative Intensitäten in Klammern. (D = Dublett, S = Singulett, Q = Quartett, M = Multipllett).

	M = Cr	M = Mo	M = W
– CH_3	8,40 (3)D	8,42 (3)D	8,43 (3)D
– OCH_3	6,45 (3)S	6,47 (3)S	6,48 (3)S
–CH	4,80 (1)Q	4,85 (1)Q	4,88 (1)Q
– C_6H_5	2,37 (5)M	2,35 (5)M	2,60 (5)M

Aus den NMR-Daten schließen wir auf das Vorliegen der Gruppierungen $-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$. Das Massenspektrum [4] von $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrO}_6\text{Se}$ (Atlas- CH_4 , 50 eV) enthält neben dem Molekülpeak bei $m/e = 406$ und 408 Fragmente bei $m/e = 266$ und 268 $[\text{CrSe}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]^+$, 207 und 209 $[\text{CrSeC}_6\text{H}_5]^+$ sowie 214 und 216 $[\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]^+$, die eine Cr–Se-Bindung und damit zugleich die Konstitution (1) beweisen.



Die pseudooktaedrisch konfigurierten Komplexe zeigen im IR-Spektrum vier ν_{CO} -Banden (Tabelle 2) wie sie für eine Symmetrierniedrigung durch den Selen-Liganden zu erwarten sind.

Tabelle 2. Lage der ν_{CO} -Schwingungen der Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{MO}_6\text{Se}$ in n-Hexan (cm^{-1}).

M = Cr	M = Mo	M = W
2070	2078	2078
1990	1990	1980
1948	1951	1940
1934	1935	1932

Pyridin verdrängt den Selen-Liganden, der durch nucleophile Abdrängung des Carben-C-Atoms und Protonenwanderung entstanden ist, unter Bildung von gelbem Pyridin-pentacarbonyl-chrom(0). Auf Grund der Ähnlichkeit der Spektren ist für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{MoO}_6\text{Se}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{WO}_6\text{Se}$ ein zu (1) analoger Bau anzunehmen.