

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 $\varphi = -47,5$ ^[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 Doublets 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 Triplet 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 $\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung), 1250 (st, symmetrische $\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung^[3]), 985 (sst), 943 (sst) (beide im Gebiet der $\text{P}-\text{F}$ - und $\text{P}-\text{O}$ -Streckschwingungen^[2,4]), 862 (st, $\text{S}-\text{F}$ -Streckschwingung^[3]), 788 (mst, $\text{S}-\text{O}$ -Streckschwingung) und ca. 671 cm^{-1} (m, breit, $\text{P}=\text{S}$ -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).

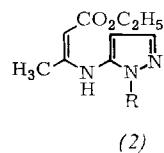
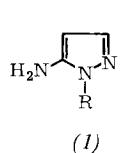
[5] Zur Definition von φ siehe G. Filipovich u. G. V. D. Tiers, J. physic. Chem. 63, 761 (1959).

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

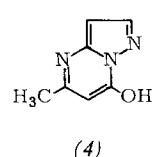
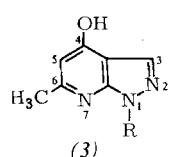
Von H. Dorn und A. Zubek [*]

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 un interessant 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), R = -H
- (b), R = -CH₃
- (c), R = -CH₂C₆H₅
- (d), R = -COCH₃



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 Carbonylabsorption 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 Deuteriumtausch erfolgen. Beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von (3d) fällt 4-Hydroxy-6-methyl-1*H*-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-1*H*-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. heterocikliches 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 $P\bar{2}_1$, (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-