

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].

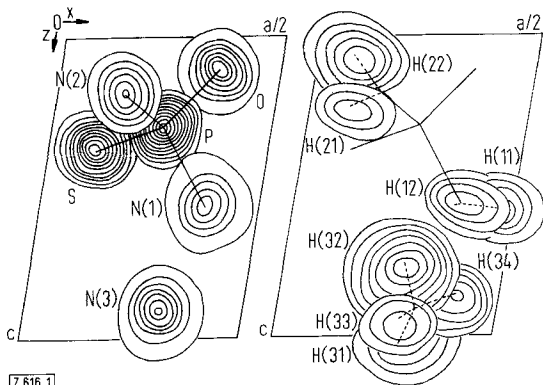


Abb. 1. Links: Elektronendichteverteilung im $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$ (1). Rechts: Den Wasserstoffatomen in (1) entsprechende Maxima.

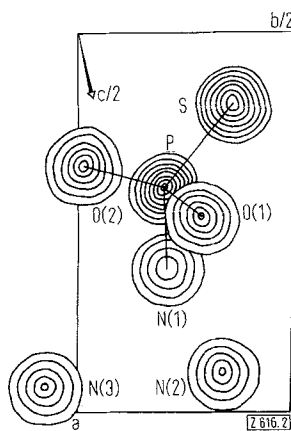


Abb. 2. Elektronendichteverteilung im $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$ (2).

	(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

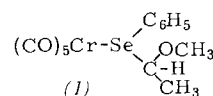
Von E. O. Fischer und V. Kiener[*]

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 ₆ H 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-CH₄, 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.



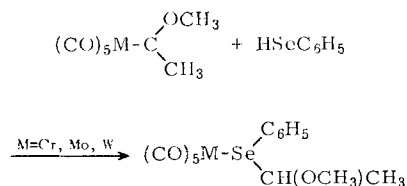
Die pseudooktaedrisch konfigurierten Komplexe zeigen im IR-Spektrum vier ν_{CO} -Banden (Tabelle 2) wie sie für eine Symmetrierniedrigung durch den Selen-Liganden zu erwarten sind.

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.

Wir formulieren daher die Umsetzungen der drei Metallcarbenkomplexe mit Selenophenol als



Läßt man Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom und Selenophenol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reagieren, so erhält man ein dunkelrotes Öl, aus dem nach Behandlung mit wäßriger, konzen-

trierter KOH rubinrote Kristalle anfallen. Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren sprechen für eine Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{Cr}(\text{CO})_5]^{-}\text{K}^{+}$.

Eingegangen am 7. September 1967 [Z 618]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. V. Kiener
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
[3] Untersuchungen von Dr. K. E. Schwarzhaus.
[4] Messungen von Dr. J. Müller.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1967

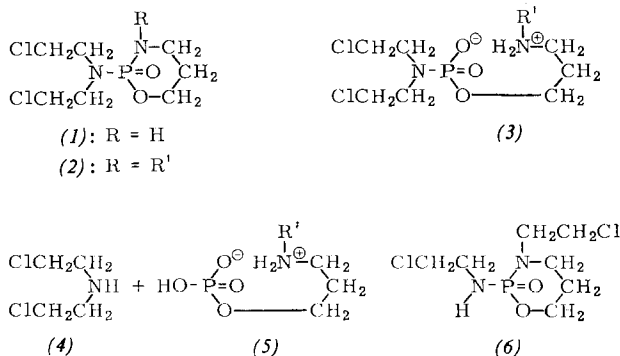
Die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, verbunden mit der 100-Jahrfeier der Deutschen Chemischen Gesellschaft, fand vom 18.–23. September 1967 in Berlin statt. Die in diesem Bericht zusammengestellten Referate von Diskussions- und Fachgruppenvorträgen sind eine Auswahl, in der nur unveröffentlichte und noch nicht zur Publikation eingereichte Arbeiten berücksichtigt wurden. Die Referate sind alphabetisch nach den Namen der Autoren geordnet.

Aus den Vorträgen:

Über die Änderung der Eigenschaften cyclischer *N*-Lost-phosphamidester bei Substitution am Ringstickstoff

Von H. Arnold[*]

Die Einführung von Substituenten R' am Ringstickstoffatom des *N*-Lost-phosphamidesters (1) im Sinne der Formel (2) wirkt sich in Abhängigkeit von Größe und Art des Substituenten sehr unterschiedlich auf die hydrolytische Spaltbarkeit des Moleküls aus.



Ätherische Lösungen der Verbindungen (2) werden dazu mit molaren Mengen H_2O und HCl bei $37,5^\circ\text{C}$ umgesetzt. Wenn $\text{R}' = \text{CH}_3$ ist, bildet sich das Zwitterion (3). Ist $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, so tritt keine Hydrolyse ein; ist $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, so wird das Molekül zweifach gespalten, und zwar zu (4) und (5). Die mit (1) isomere Verbindung (6) wird ebenfalls zweifach gespalten, wobei das Chloräthylamin-Salz der Säure (5) entsteht.

Verbindung (1) ist ein latent wirksames Cytostaticum^[1], das in vitro unwirksam ist, in vivo hingegen durch Stoffwechselenzyme in Produkte mit starker cytotatischer Wirkung übergeht. Diese Aktivierung beruht auf einer Ringöffnung von (1) unter Freisetzung einer Hydroxyfunktion der Phosphorsäure (Bildung eines Anions). Im Hinblick auf diese zur Alkylierung führende Strukturänderung wurde die Hydrolysegeschwindigkeit von (3) ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) und (6) im Vergleich zu der von (1) anhand der Kinetik der Chlorionisation in wäßrig-neutraler Lösung und mit Hilfe der Papierchromatographie untersucht. Die neuen *N*-Chloräthyl-Derivate (3) ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) und (6) zeigten im Tierexperiment interessante cytotatische Eigenschaften. Da (6) keine *N,N'*-Bis(chloräthylamin)-Gruppe enthält und daher keine Stickstofflostverbindung ist, handelt es sich somit bei dieser Verbindung um ein neues cytotatisches Wirkprinzip mit latenter Wirkung.

[*] Prof. Dr. H. Arnold
Asta-Werke AG
4812 Brackwede, Bielefelder Straße 79–91

[1] Handelsbezeichnung: Endoxan®.

Radiochemische Untersuchung der Wismutkernspaltung mit hochenergetischen Protonen

Von K. Bächmann (Vortr.) und J. B. Cumming[*]

Dünne Wismuttargets wurden mit 2,2 GeV-Protonen (Cosmotron, Brookhaven) beschossen und die Rückstoßprodukte in dünnen Mylarfolien aufgefangen. Ba, Pd, Sr und Cu wurden aus den Folien abgetrennt; durch Aktivitätsmessung konnten die differentiellen Reichweitekurven für Ba-128, Ba-131, Pd-100, Pd-101, Pd-103, Pd-109, Pd-112, Sr-82, Sr-83, Sr-89, Sr-91, Cu-61, Cu-64 und Cu-67 im Winkel von 15° , 90° und 165° zur Richtung des Protonenstrahls bestimmt werden. Die Reichweitekurven wurden über eine Reichweite-Energie-Beziehung in Energiekurven umgewandelt. Außerdem wurden für diese Nuklide die Winkelverteilungen gemessen.

Die Energien der neutronenarmen Fragmente sind nur etwa halb so groß wie diejenigen der neutronenreichen Fragmente. Die Energieverteilungskurven der neutronenarmen Nuklide sind breiter und asymmetrisch. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß neutronenreiche und neutronenarme Produkte auf verschiedene Art entstehen.

Gestützt wird diese Annahme durch das Ergebnis der Winkelverteilungen. Neutronenarme Nuklide zeigen isotrope Ver-