

bindung (5), die im NMR-Spektrum zwei Singulettts bei  $\tau = 3.06$  und  $3.27$  (1:1) aufweist.

Die Lage der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in Biphenylen<sup>[2]</sup> und der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Thianorbiphenylen (Cyclobutabenzol[1,2-*c*]thiophen)<sup>[4]</sup> wurde auf die Abschirmung durch den paramagnetischen Ringstrom im viergliedrigen Ring mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen zurückgeführt. Die Signale des Benzolrings von (3) befinden sich bei höherem Feld als die des Benzolrings von (4); dies zeigt, daß in (3) ebenfalls ein paramagnetischer Effekt auftritt. Die chemische Verschiebung des  $\text{H}^a$ -Methylenprotons – bei ungewöhnlich niedrigem Feld für ein delokalisiertes, überbrücktes [10]Annulen<sup>[6, 10]</sup> – deutet darauf hin, daß dieses Proton *paramagnetisch entschirmt* ist und im kegelförmigen Entschirmungsbereich des viergliedrigen Ringes liegen muß.

Eingegangen am 16. November 1970 [Z 316]

[\*] Dr. P. J. Garratt und K. P. C. Vollhardt  
Department of Chemistry, University College London  
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[1] Übersichten siehe: *M. P. Cava* u. *M. J. Mitchell*: Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press, New York 1967; *J. W. Barton* in *J. P. Snyder*: Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York 1969, Bd. 1, S. 32.

[2] a) H. P. Figeys, *Angew. Chem.* **80**, 629 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 642 (1968); b) A. J. Jones u. D. M. Grant, *Chem. Commun.* **1968**, 170.

[3] M. P. Cava, K. Narasimhan, W. Zeiger, L. J. Radonovich u. M. D. Glick, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2378 (1969).

[4] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Chem. Commun. 1970, 109.

[5] Darstellung von Systemen mit einem geladenen  $10\pi$ -Elektronen-Ring und einem nicht-ebenen Thioninring siehe C. S. Baxter, P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7783 (1969); P. J. Garratt, A. B. Holmes, F. Sondheimer u. K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 92, 4492 (1970).

[6] 1,6-Methano[10]annulen ist im Gegensatz zu [10]Annulen ein aromatisches System mit zehn delokalisierten  $\pi$ -Elektronen; siehe E. Vogel, Chem. Soc. Spec. Publ. 21, 113 (1967).

[7] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941. Wir danken Prof. Vogel für Mitteilung experimenteller Details zur Herstellung von (I) vor der Veröffentlichung.

[8] A. T. Blomquist u. V. J. Hruby, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4996 (1967).

[9] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[10] NMR-Spektrum und Elektronenspektrum von (3) beweisen die aromatische Natur des 1,6-Methano[10]annulenringes.

### 1,3,4,2,5-Triazadiborolidin-Derivate

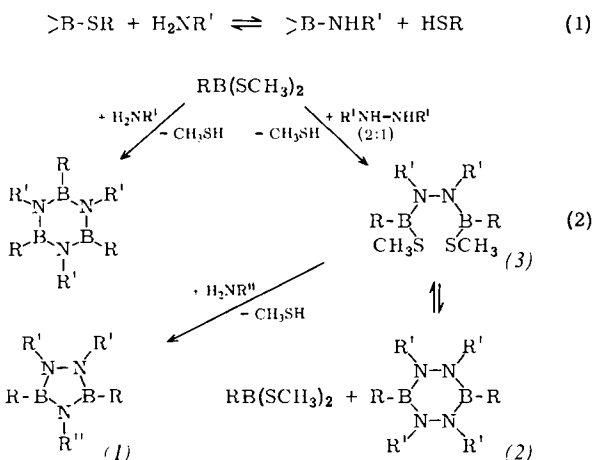
Von *Dieter Nölle* und *Heinrich Nöth*<sup>(\*)</sup>

Das mit Cyclopentadien isoelektronische 1,3,4,2,5-Triazadiborolidin (*1a*) ist noch unbekannt. Bisher sind zwei Derivate davon beschrieben worden: (*1b*) entsteht bei der partiellen Aminolyse des entsprechenden 1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborins (*2*) mit Cyclohexylamin<sup>[1]</sup>, (*1c*) durch Einwirkung von *N,N'*-Dimethylhydrazin auf  $[(CH_3)_2N(C_6H_5)B]_2NH$ <sup>[2]</sup>. Beiden Darstellungsmethoden sind, wie wir fanden, sehr enge Grenzen gesetzt.

Ein neuer, einfacher Weg zu Verbindungen des Typs (1) ergibt sich aus der Verschiebbarkeit des Gleichgewichts (1) zur Seite der BN-Verbindung. Obgleich man aus  $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$  und  $\text{NH}_3$  das Diborylamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$  erhalten kann<sup>[3]</sup>, führt die Umsetzung von 2 mol  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  mit 1 mol  $\text{NH}_3$  auch unter schonenden Bedingungen nicht zu  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ , sondern ausschließlich zum Borazin  $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ , das bei Umsetzungen im Molverhältnis 1 : 1 quantitativ erhalten wird<sup>[4]</sup>. Somit bestätigt sich erneut die kinetische Instabilität von Diborylaminen des Typs  $[\text{R}(\text{X})\text{B}]_2\text{NR}'$ <sup>[3]</sup>. Bei Reaktion von 2 mol  $\text{RB}(\text{SCH}_3)_2$  mit 1 mol der Hydrazine  $\text{R}'\text{NH-NHR}'$  bildet sich hingegen bei geeigneter Versuchsführung bevorzugt der Verbindungstyp (3), während (2) nur als Nebenprodukt entsteht, jedoch zum Hauptprodukt einer 1 : 1-Umsetzung wird. (3) reagiert leicht mit  $\text{NH}_3$  und primären Aminen zu (1)-Derivaten weiter. Hierbei erfährt die Reaktion auch (2), das sich daher

offensichtlich nach Schema (2) mit (3) im Gleichgewicht befindet, da (2) nach beendeter Umsetzung des primären Amins im Reaktionsgemisch <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist. Zu einem geringen Anteil treten jedoch Borazin-Derivate auf [vgl. Schema (2)].

Das hier skizzierte Verfahren eignet sich zur Synthese zahlreicher (1)-Derivate und anderer borhaltiger Heterocyclen<sup>[5]</sup>.



	R	R <sup>I</sup>	R <sup>II</sup>	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	δ <sup>11</sup> B [a] (ppm)	Ausb. (%)
(1a)	H	H	H	-	-	-	-
(1b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	101	-	-30.5	-
(1c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	110	-	-29.6	75
(1d)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	37	93/130	-30.6	72
(1e)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	28/2.5	-31.8	63
(1f)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	62/12	-31.0	60
(1g)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	85	-	-34.4	70
(1h)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88	-	-34.8	65

[a] Standard:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , extern.

**Arbeitsvorschrift:**

Zu 13.2 g  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  in 40 ml Diäthyläther gibt man unter Rühren bei 0°C innerhalb von 24 Std. 3 g  $N,N'$ -Dimethylhydrazin in 50 ml Diäthyläther. Beim Einkondensieren von 1.27 g wasserfreiem Ammoniak in die auf -70°C gekühlte Reaktionslösung entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst. Danach zieht man Äther und Methanthiol langsam über eine 50 cm-Drehbandkolonne bei 600 Torr, zuletzt bei 400 Torr ab. Fraktionieren des Rückstands ergibt 2,4,6-Trimethylborazin (4) ( $K_p = 58-68^\circ\text{C}/130\text{ Torr}$ ; 0.38 g), eine aus (4) und (1d) bestehende Zwischenfraktion sowie 4.5 g (1d), das plötzlich zu Nadeln erstarrt.

Fingegangen am 12. November 1970 [Z 319]

[\*] Dipl.-Chem. D. Nölle und Prof. Dr. H. Nöth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1138 (1963).

[2] K. Niedenzu, P. Fritz u. H. Jenne, *Angew. Chem.* 76, 535 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 506 (1964).

[3] H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 16, 357 (1969).

[4] B. M. Michailov, T. K. Kozminskaja, N. S. Fedotov u. V. A. Dorochow, Doklady Akad. Nauk SSSR 127, 1023 (1959).

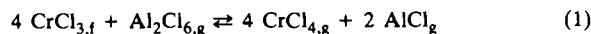
[5] Unveröffentlichte Ergebnisse.

### Chromtrichlorid-tris(aluminiumtrichlorid)

Von Keith Lascelles und Harald Schäfer<sup>[\*)</sup>

Wir haben beobachtet, daß festes Chrom(III)-chlorid im Temperaturgefälle (500→400°C) mit gasförmigem Aluminium(III)-chlorid chemisch transportierbar ist. Dies ist auf eine reversible endotherme Reaktion zurückzuführen, durch die

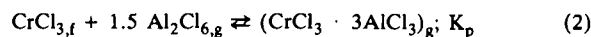
$\text{CrCl}_3$  bei  $500^\circ\text{C}$  in die Gasphase aufgenommen und nach einer Gasbewegung (Diffusion, Strömung) in der  $400^\circ\text{C}$ -Zone wieder abgeschieden wird. Für eine meßbare Transportleistung ist ein hinreichendes Konzentrationsgefälle chromhaltiger Moleküle zwischen den Reaktionsräumen notwendig. Das naheliegende Gleichgewicht



kann zur Erklärung nicht herangezogen werden, da es bei  $500^\circ\text{C}$  extrem nach links verschoben ist; mit  $p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) = 1 \text{ atm}$  berechnet man  $p(\text{CrCl}_4) \approx 10^{-11} \text{ atm}$  [1,2].

Im Hinblick auf die bekannten gasförmigen Komplexe  $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$  [3,4],  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$  [5],  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{AlCl}_3$  [6],  $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$  [7] sowie  $\text{UCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$  [7] prüften wir, ob auch  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  eine gasförmige Verbindung bilden, auf welcher der beobachtete Transport beruht. Bei den unter rigorosem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführten Experimenten wurden die Gleichgewichtsräume  $V_1$  und  $V_2$  in Metallblock-Öfen auf  $400$  bzw.  $500^\circ\text{C}$  erhitzt. Sie enthielten  $\text{CrCl}_{3,f}$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6/\text{AlCl}_3$  und waren über eine  $80 \text{ mm}$  lange Diffusionsstrecke (Rohrdurchmesser  $6 \text{ mm}$ ) verbunden. So wies die ganze Anordnung den gleichen Gesamtdruck auf. Die zugehörigen Partialdrücke von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{AlCl}_3$  in den Räumen  $V_1$  und  $V_2$  ergaben sich aus der eingeführten  $\text{AlCl}_3$ -Menge und dem bekannten Dissoziationsgleichgewicht  $\text{Al}_2\text{Cl}_6/\text{AlCl}_3$  [2]. Der Partialdruck von  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{AlCl}_3$  war bei der Berechnung des Gesamtdrucks zu vernachlässigen.

Innerhalb der Meßreihe betrug der Gesamtdruck  $\Sigma p$  zwischen  $0.15$  und  $5.18 \text{ atm}$ , der  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ -Druck im Raum  $V_2$  zwischen  $0.067$  und  $4.49 \text{ atm}$  und die Transportleistung  $m/t$  zwischen  $10$  und  $84 \text{ mg CrCl}_3/5 \text{ Tage}$ . Die Auswertung zeigt, daß der Transport durch Bildung von  $(\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{AlCl}_3)_g$  nach



verursacht wird. Dieses Ergebnis wurde auf folgende Weise erhalten:

Wir bezeichnen den Partialdruck der zunächst unbekannten Chromverbindung mit  $p(\text{Cr})$ . Der Transport durch Diffusion zwischen den Gleichgewichtsräumen  $V_2$  und  $V_1$  ist bei sonst festgelegten Bedingungen proportional mit  $\Delta p(\text{Cr}) = p_2(\text{Cr}) - p_1(\text{Cr})$  und umgekehrt proportional mit  $\Sigma p$  [8]. Im Experiment ergab sich  $p_1(\text{Cr}) \ll p_2(\text{Cr})$ . Damit gilt

$$m/t = \text{prop. } p_2(\text{Cr})/\Sigma p$$

Bei Einführung der Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (2) folgt hieraus

$$m/t = \text{prop. } p^{1.5}(\text{Al}_2\text{Cl}_6)/\Sigma p$$

Mit dieser Beziehung lassen sich die Meßwerte gut wiedergeben. Andere Formeln für die flüchtige Verbindung  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{AlCl}_3$  mit  $x = 1, 2, 4$  sind eindeutig auszuschließen.

Die Struktur des neuen Moleküls  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{AlCl}_3$  ist nicht untersucht worden, jedoch liegt ein Aufbau nahe, bei dem Cr oktaedrisch und Al tetraedrisch von Cl umgeben ist. Ein solches Molekül kann in Spiegelbildisomeren auftreten.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 315]

[\*] K. Lascelles, M. Sc. [\*\*]

Department of Metallurgy, University of Manchester  
Manchester M13 9PL (England)

Prof. Dr. H. Schäfer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[\*\*] K. L. dankt dem Science Research Council, London, für ein Stipendium.

[1] H. A. Doerner, Bur. Mines (Washington), Tech. Pap. 577 (1937).

[2] D. R. Stull, Janaf Thermochemical Tables. Dow Chem. Co., Midland, Mich. 1964.

[3] W. Fischer, Angew. Chem. 61, 336 (1949).

[4] E. W. Dewing, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2639 (1955).

[5] E. W. Dewing, Nature 214, 483 (1967).

[6] H. A. Øye u. D. M. Gruen, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2229 (1969).

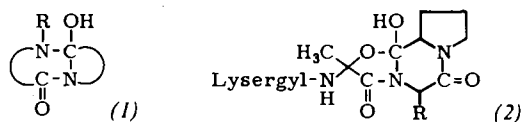
[7] D. M. Gruen u. R. L. McBeth, Inorg. Chem. 8, 2625 (1969).

[8] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962; Chemical Transport Reactions. Academic Press, New York 1964.

## Synthese eines Azacyclogs<sup>[1][\*\*]</sup>

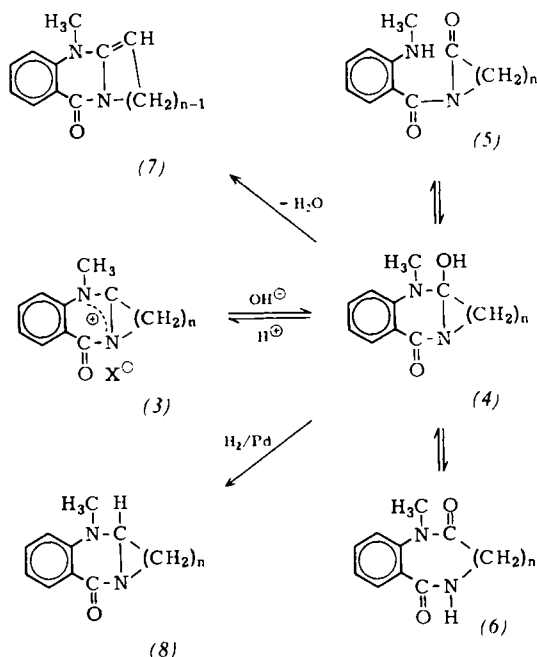
Von Manfred Rothe, Tibor Tóth und Dieter Jacob<sup>[\*]</sup>

Bicyclische, N-acylierte Orthocarbonsäure-diamide mit einer freien OH-Gruppe (1), „Azacyclore“, interessieren als Stickstoffanaloga des Peptidteils der Mutterkornalkaloide (2). Außerdem sind sie die bisher nur auf kinetischem Wege nachgewiesenen instabilen tetraedrischen Zwischenprodukte bei Carbynylreaktionen von Säureamiden mit Aminen und Amidinen.



Wir haben jetzt ein Azacyclore des bisher unbekannten Typs (1) synthetisiert. Wie bei Oxa-<sup>[2]</sup> und Thiacyclogen<sup>[3]</sup> sollte durch einen ankondensierten Benzolkern die Stabilität des Cyclois erhöht und die eindeutige spektroskopische Identifizierung erleichtert werden.

Zur Synthese des Azacyclogs (4),  $n = 3$ , wurde das Acylaminidiniumsalz (3),  $n = 3$ ,  $X = J$ , das durch N-Methylierung von 2,3-Propano-4-chinazolon erhalten wird, mit NaOH umgesetzt. Im Gegensatz zu den Vertretern mit größerem Lactamring<sup>[4]</sup> ist das Cyclois (4),  $n = 3$ , isolierbar und relativ beständig. Seine Struktur folgt zwingend aus Elementaranalyse, spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen. Die tautomeren Strukturen (5) und (6), die als Stabilisierungsmöglichkeiten bei Cyclogen – mindestens im Gleichgewicht – in Betracht gezogen werden müssen<sup>[2,3]</sup>, konnten eindeutig ausgeschlossen werden.



Für die Cycloisstruktur (4) spricht das UV-Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 36500$ ). Vergleichsweise absorbiert das Cycloispeptid (6),  $n = 7$ , bei  $\lambda_{\text{max}} < 200 \text{ nm}$ . Die Struktur der im gleichen Bereich absorbierenden N-Acyamide (5) (N-Benzoylpyrrolidon:  $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$ ) läßt sich aufgrund des NMR-Spek-