

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

Die Lage der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale in Biphenylen^[2] und der ^1H -NMR-Signale in Thianorbiphenylen (Cyclobutabenzo[1,2-c]thiophen)^[4] wurde auf die Abschirmung durch den paramagnetischen Ringstrom im viergliedrigen Ring mit $4n$ π -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 H^a -Methylenprotons – bei ungewöhnlich niedrigem Feld für ein delokalisiertes, überbrücktes [10]Annulen^[6,10] – 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 OAJ (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, I. 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 10π -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 π -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 (1) 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

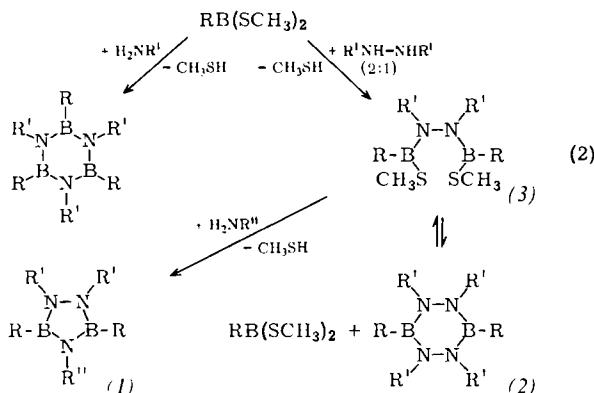
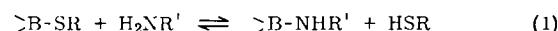
Von Dieter Nölle und Heinrich Nöth^[*]

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^[1], (1c) durch Einwirkung von *N,N'*-Dimethylhydrazin auf $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}]_2\text{NH}$ ^[2]. 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 NH_3 das Diborylamin $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ erhalten kann^[3], führt die Umsetzung von 2 mol $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit 1 mol NH_3 auch unter schonenden Bedingungen nicht zu $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{S})\text{B}]_2\text{NH}$, sondern ausschließlich zum Borazin $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$, das bei Umsetzungen im Molverhältnis 1 : 1 quantitativ erhalten wird^[4]. Somit bestätigt sich erneut die kinetische Instabilität von Diborylaminen des Typs $[\text{R}(\text{X})\text{B}]_2\text{NR}'$ ^[3]. 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 NH_3 und primären Aminen zu (1)-Derivaten weiter. Hierbei erfaßt 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 ^{11}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^[5].



	R	R' ^I	R ^{II}	F _p (°C)	K _p (°C/Torr)	$\delta^{11}\text{B}$ [a] (ppm)	Ausb. (%)
(1a)	H	H	H	-	-	-	-
(1b)	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₁₁	101	-	-30.5	-
(1c)	C ₆ H ₅	CH ₃	H	110	-	-29.6	75
(1d)	CH ₃	CH ₃	H	37	93/130	-30.6	72
(1e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	28/2.5	-31.8	63
(1f)	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	-	62/12	-31.0	60
(1g)	CH ₃	C ₆ H ₅	H	85	-	-34.4	70
(1h)	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	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 Methanethiol langsam über eine 50 cm-Drehbandkolonne bei 600 Torr, zuletzt bei 400 Torr ab. Fraktionieren des Rückstands ergibt 2,4,6-Trimethylborazin (4) ($K_p = 58\text{--}68^\circ\text{C}/130$ Torr; 0.38 g), eine aus (4) und (1d) bestehende Zwischenfraktion sowie 4.5 g (1d), das plötzlich zu Nadeln erstarrt.

Eingegangen 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. Koziinskaja, N. S. Fedotov u. V. A. Doročow, Doklady Akad. Nauk SSSR 127, 1023 (1959).

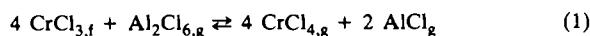
[5] Unveröffentlichte Ergebnisse.

Chromtrichlorid-tris(aluminiumtrichlorid)

Von Keith Lascelles und Harald Schäfer^[*]

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

CrCl_3 bei 500°C in die Gasphase aufgenommen und nach einer Gasbewegung (Diffusion, Strömung) in der 400°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°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 CrCl_3 und 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°C erhitzt. Sie enthielten $\text{CrCl}_{3,\text{f}}$ und $\text{Al}_2\text{Cl}_6/\text{AlCl}_3$ und waren über eine 80 mm lange Diffusionsstrecke (Rohrdurchmesser 6 mm) verbunden. So wies die ganze Anordnung den gleichen Gesamtdruck auf. Die zugehörigen Partialdrücke von Al_2Cl_6 und AlCl_3 in den Räumen V_1 und V_2 ergaben sich aus der eingeführten 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 Σp zwischen 0.15 und 5.18 atm , der Al_2Cl_6 -Druck im Raum V_2 zwischen 0.067 und 4.49 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 Σp ^[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).

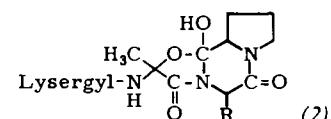
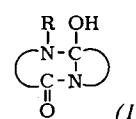
[7] D. M. Gruen u. R. L. McBeth, Inorg. Chem. 8, 2625 (1969).

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

Synthese eines Azacyclols^{[1][**]}

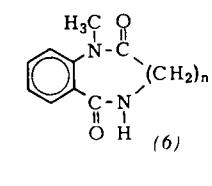
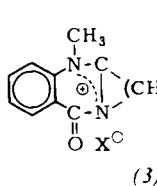
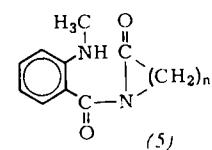
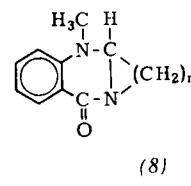
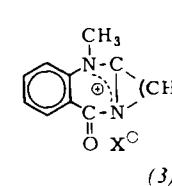
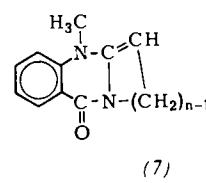
Von Manfred Rothe, Tibor Tóth und Dieter Jacob^[*]

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



Wir haben jetzt ein Azacyclol des bisher unbekannten Typs (1) synthetisiert. Wie bei Oxa^[2] und Thiacyclogen^[3] sollte durch einen ankondensierten Benzolkern die Stabilität des Cyclols erhöht und die eindeutige spektroskopische Identifizierung erleichtert werden.

Zur Synthese des Azacyclols (4), $n = 3$, wurde das Acylaminiumsalz (3), $n = 3$, $X = J$, das durch *N*-Methylierung von 2,3-Propano-4-chinazolonen erhalten wird, mit NaOH umgesetzt. Im Gegensatz zu den Vertretern mit größerem Lactamring^[4] ist das Cyclo (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 Cyclolen – mindestens im Gleichgewicht – in Betracht gezogen werden müssen^[2,3], konnten eindeutig ausgeschlossen werden.



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