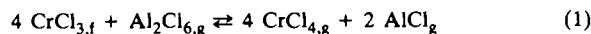


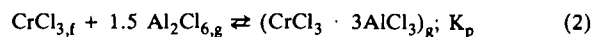
CrCl_3 bei 500°C in die Gasphase aufgenommen und nach einer Gasbewegung (Diffusion, Strömung) in der 400°C -Zone wieder abgeschieden wird. Für eine meßbare Transportleistung ist ein hinreichendes Konzentrationsgefälle chromhaltiger Moleküle zwischen den Reaktionsräumen notwendig. Das naheliegende Gleichgewicht



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 $\text{CrCl}_{3,f}$ 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).

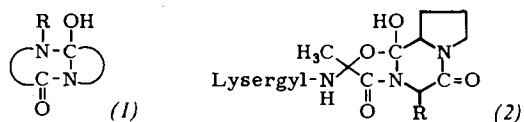
[7] D. M. Gruen u. R. L. McBeth, Inorg. Chem. 8, 2625 (1969).

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

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

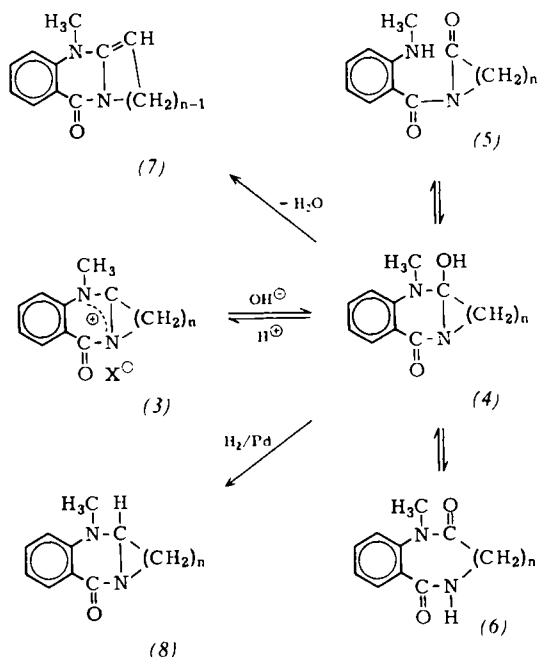
Von Manfred Rothe, Tibor Tóth und Dieter Jacob^[*]

Bicyclische, N-acylierte Orthocarbonsäure-diamide mit einer freien OH-Gruppe (1), „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-^[2] und Thiacyclolen^[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 Acylaminidiniumsalz (3), $n = 3$, $X = \text{J}$, das durch N-Methylierung von 2,3-Propano-4-chinazolon erhalten wird, mit NaOH umgesetzt. Im Gegensatz zu den Vertretern mit größerem Lactamring^[4] ist das Cyclol (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 Cyclolstruktur (4) spricht das UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$ ($\epsilon = 36500$). Vergleichsweise absorbiert das Cyclopeptid (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-

trums (in $[D_7]$ -DMF) ausschließen: das CH_3 -Signal müßte durch das N-ständige Proton in ein Dublett aufgespalten werden, gefunden wird aber nur das für (4) erwartete Singulett ($\tau = 6.87$ ppm). Charakteristisch sind ferner das durch die magnetische Anisotropie der Carbonylgruppe nach tieferem Feld verschobene benachbarte aromatische Proton ($\tau = 2.18$ ppm), das die Coplanarität von Benzolring und Heterocyclus anzeigt, sowie das als scharfes Singulett bei $\tau = 6.68$ ppm (in $[D_6]$ -DMSO) erscheinende OH-Signal als Beweis für das Vorliegen einer tert. OH-Gruppe. Im IR-Spektrum sprechen die breite Bande bei 3247 cm^{-1} und die relativ langwellige, nicht aufgespaltene Carbonylschwingung (1631 cm^{-1}) sowie die sehr intensive Aromatenabsorption bei 1595 cm^{-1} für die Cyclolstruktur. Damit in Übereinstimmung steht das Massenspektrum mit der schwachen Molekül-Spitze bei $m/e = 218$ und der äußerst intensiven Spitze bei $M^+ - 18$ [Wasserabspaltung zu (7)].

Unter den chemischen Reaktionen sind strukturbeweisend die Bildung des Acylamidiniumsalzes (3) mit verdünnter HCl, die katalytische Hydrierung zum Desoxycyclol (8)^[5] und die thermische Wasserabspaltung unter Bildung des Anhydro-azacyclols (7), dessen Konstitution sich aus der Bromaddition und aus den Spektren ergibt.

Beim Versuch der Synthese des ringhomologen Azacyclols (4), $n = 4$, konnte aus (3), $n = 4$, mit Alkali nur das Anhydro-azacyclol (7), $n = 4$, $F_p = 71^\circ\text{C}$, gefaßt werden. Seine Struktur wurde ähnlich wie die des Cyclols bestimmt; die olefinische Doppelbindung wurde IR- ($\tilde{\nu} = 1656\text{ cm}^{-1}$) und NMR-spektroskopisch ($\tau = 6.11$ ppm, in $CDCl_3$) nachgewiesen. Beide Anhydro-azacyclole sind instabil und verfärben sich bei Stehen an der Luft in kurzer Zeit; diese Unbeständigkeit steht mit ihrer Struktur als Ketenaminale in Einklang.

9a-Hydroxy-9-methyl-1H-2,3,3a,4,9,9a-hexahydro-pyrrolo[2,1-b]chinazolin-4-on (Azacyclol (4), $n = 3$)

Zur Suspension von 3.28 g (0.01 mol) Acylamidinium-jodid (3), $n = 3$, $X = J$, in 30 ml Wasser werden unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 20 min. 10.5 ml N NaOH getropft, anschließend wird weitere 30 min. bei 0°C gerührt. Der sofort gebildete gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit 100 ml eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt. Ausbeute 1.71 g (79%), chromatographisch rein, $F_p = 91-92^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 3. Dezember 1970 [Z. 318]

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dr. T. Tóth und Dipl.-Chem. D. Jacob
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, J.-J.-Becher-Weg 18-20

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Farbwerke Hoechst AG für die Gewährung des Karl-Winnacker-Stipendiums an M. R.

[1] Reaktionen mit aktivierten Säureamiden, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: M. Rothe u. R. Steinberger, Tetrahedron Lett. 1970, 2467.

[2] M. M. Shemyakin, V. K. Antonov, A. M. Shkrob, V. I. Shchelokov u. Z. E. Agadzhanian, Tetrahedron 21, 3537 (1965).

[3] M. Rothe u. R. Steinberger, Tetrahedron Lett. 1970, 649.

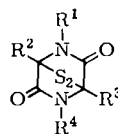
[4] A. M. Shkrob, Yu. I. Krylova, V. K. Antonov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Lett. 1967, 2701; T. Tóth, Dissertation, Universität Mainz 1967.

[5] Ausgeführt von R. Steinberger.

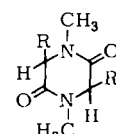
Synthese von 2,5-Piperazindionen mit schwefelhaltigen Brücken zwischen C-3 und C-6^[**]

Von Hans Poisel und Ulrich Schmidt^[*]

Gliotoxin^[1], die virushemmenden Antibiotika vom Aranotinyp^[2], die physiologisch hochaktiven Sporidesmine^[3] und das cancerostatische Antibiotikum Chaetocin^[4] enthalten als charakteristisches Strukturmerkmal einen 2,5-Piperazindionring mit einer 3,6-Epidithiobrücke (1). Ein Ziel unserer Synthesversuche in dieser Reihe ist die direkte Einführung der Schwefelfunktionen in den vorgebildeten Ring durch nucleophile Substitution.



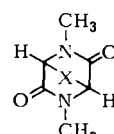
(1)



(2), R = Br

(3), R = $SClH_3$

(4), R = SH



(5), X = S_4

(6), X = $S-C(S)-S$

(7), X = $S-C(O)-S$

(8), X = S_2

	Massenspektrum			1H -NMR
	m/e	$I_{rel}(\%)$		δ (ppm) [a]
cis-(3)				2.38s (6) 3.09s (6) [b] 4.60s (2)
trans-(3)				2.06s (6) 3.10s (6) [b] 4.86s (2)
(5)	M^+ 268	4		3.22s (6) 5.60s (2) [c]
	(M- S_1) ⁺ 236	2		
	(M- S_2) ⁺ 204	4		
	(M- S_3) ⁺ 172	30		
	(M- S_4) ⁺ 140	100		
(6)	M^+ 248	31		
	(M- CS_2) ⁺ 172	2.5		
	(M- CS_3) ⁺ 140	100		
(7)				3.04s (6) 6.16s (2) [d] 3.12s (6)
(8)	M^+ 204	9		5.24s (2) [b]
	(M- S_2) ⁺ 140	100		
	(M- S_2 -CO) ⁺ 112	37		

[a] Gegen TMS als internen Standard. [b] In $CDCl_3$. [c] In CF_3COOH . [d] In $(CD_3)_2SO$.

3,6-Dibrom-1,4-dimethyl-2,5-piperazindion (2) bildet mit methanolischer Methanthiolat-Lösung schnell ein cis-trans-Gemisch der Dimethylthioverbindung (3). Mit Äthanthiolat entsteht ausschließlich ein Isomeres. Die stereospezifische Einführung cis-ständiger Schwefelfunktionen in die 3,6-Positionen gelingt durch Umsetzungen mit Dianionen über eine Brückenbildung; so enthält man aus (2) mit Natriumtrithiocarbonat (6) und mit Natriumtetrasulfid in 67% Ausbeute das sehr stabile (5) (im Modell ist der Diketopiperazinkern planar, und alle Interplanarwinkel in der Tetrasulfidbrücke betragen ca. 90°). Das Tetrasulfid (5) läßt sich mit Natriumtetrahydridborat zum cis-Dithiol (4) reduzieren, welches ohne Base mit S_2Cl_2 das Tetrasulfid (5) zurückbildet und mit Phosgen das Dithiocarbonat (7) ergibt, das auch aus dem Trithiocarbonat (6) mit Quecksilberacetat zu erhalten ist.

[*] H. Poisel und Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[**] Synthesversuche in der Reihe der 3,6-Epidithio-2,5-piperazindion-Antibiotika Gliotoxin, Aranotin, Sporidesmin und Chaetocin, 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Hochschuljubiläumsstiftung Wien unterstützt.

[1] M. R. Bell, J. R. Johnson, B. S. Wildi u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1001 (1958).

[2] R. Nagarajan, L. L. Huckstep, D. H. Livley, D. C. DeLong, M. M. Marsh u. N. Neuss, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2890 (1968); N. Neuss, R. Nagarajan, B. B. Molloy u. L. L. Huckstep, Tetrahedron Lett. 1968, 4467; P. A. Miller, P. W. Town, W. Fulmore, G. O. Morton u. J. Karliner, Biochem. Biophys. Res. Commun. 33, 220 (1968).

[3] R. L. M. Synge u. E. P. White, Chem. Ind. (London) 1959, 1546; S. Safe u. A. Taylor, J. Chem. Soc. C 1970, 432.

[4] D. Hauser, H. P. Weber u. H. P. Sigg, Helv. Chim. Acta 53, 1061 (1970).

[5] P. W. Town, Biochem. Biophys. Res. Commun. 33, 402 (1968).

[6] NMR-Spektren sind in [5] nur von (2) und (4), nicht dagegen von der Epidithioverbindung (8) angegeben. Ein Signal bei $m/e = 204$ [entsprechend dem Molekülion von (8)] und die Basis-Massenlinie $M-S_2$ ($m/e = 140$), die als einzige Charakterisierung neben dem Zersetzungspunkt angeführt sind, beobachtet man auch im Massenspektrum des Tetrasulfids (5) und des oligomeren Disulfids (s. o.).