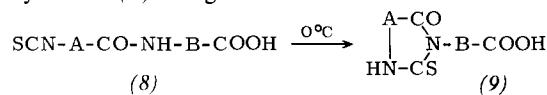


Beide Methoden, die sich im Eintopsverfahren durchführen lassen, eignen sich auch zur Herstellung von Isothiocyanatoacyl-oligopeptiden.

Bei der Umsetzung von Glycylglycin nach Methode 2 zeigte sich, daß zwar die Säuren (7)^[4], nicht jedoch die α -Isothiocyanatoacyl-aminosäuren (8) bei Raumtemperatur beständig sind, da schon bei 0°C Ringschluß zum Thiohydantoin (9) erfolgt.



Arbeitsvorschriften:

1. 0.3 mol einer Aminosäure werden in einem Gemisch aus 400 ml wasserfreiem Chloroform und 100 ml Acetonitril mit 40 ml (0.3 mol) Trimethylchlorsilan ca. 2 Std. zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung oder Suspension des Trimethylsilylester-hydrochlorids entsteht. Bei -20°C werden 0.3 mol eines Isothiocyanatocarbonsäurechlorids und anschließend 61 g (0.6 mol) Triäthylamin zugetropft. Nach 60 min wird das Gemisch mit 300 ml verdünnter Citronensäurelösung ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und eingeengt, wobei das Produkt meist kristallin anfällt.

2. Die wie unter 1. hergestellte Lösung oder Suspension eines Dipeptidtrimethylsilylester-hydrochlorids wird bei Raumtemperatur mit 24 g (0.3 mol) Schwefelkohlenstoff und 61 g (0.6 mol) Triäthylamin vier Std. gerührt. Danach werden 0.3 mol eines Chlorameisensäurealkylesters zugefügt, wobei die Innentemperatur nicht über 0°C steigen darf. Nach 30 min werden eine Lösung von 40 ml Trimethylchlorsilan in 250 ml wasserfreiem Chloroform sowie 42 ml (0.3 mol) Triäthylamin zugetropft, das Gemisch noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und wie unter 1. aufgearbeitet.

Das IR-Spektrum der Titelverbindungen zeigt drei charakteristische Banden bei 4.7 bis 4.8 μ (2100 cm^{-1} ; Isothiocyanatgruppe), 5.8 bis 5.9 μ (1700 cm^{-1} , Carboxylgruppe) und 6.1 μ (1640 cm^{-1} , Amidcarbonyl). – *N*-(3-Isothiocyanatopropionyl)- β -alanin, $\text{Fp} = 75$ bis 77°C ; *N*-(3-Isothiocyanatopropionyl)-3-aminobenzoësäure, $\text{Fp} = 158$ bis 160°C ; *N*-(6-Isothiocyanatohexanoyl)-D,L-alanin, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5288$, $\text{Fp} = 43$ bis 46°C . Die Ergebnisse der C-, H- und N-Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

Eingegangen am 16. April 1971 [Z 422]

[1] H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 526 (1970).

[2] H. R. Kricheldorf, Synthesis 1970, 592.

[3] H. R. Kricheldorf, Liebigs Ann. Chem. 748 (1971), im Druck.

[4] T. Higashimura, K. Suzuki u. S. Okamura, Makromol. Chem. 90, 243 (1966).

3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin, ein isolierbares carbocyclisches Siebenring-Alkin^{[1][2]}

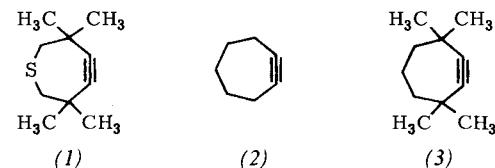
Von Adolf Krebs und Horst Kimling^[1]

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (1) ist eine thermisch stabile Verbindung, die selbst bei 140°C keine Nei-

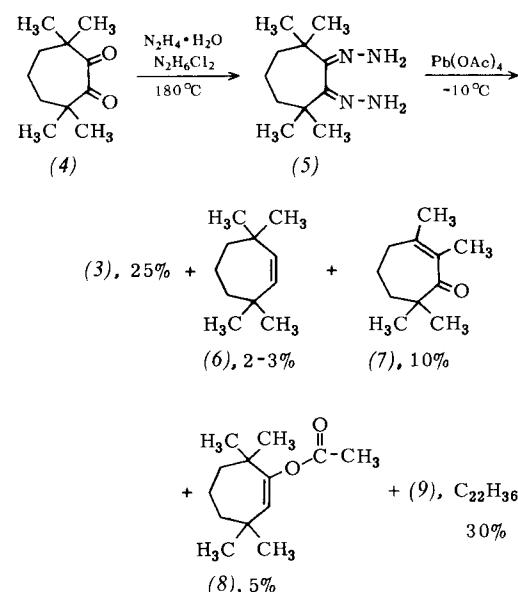
[*] Dr. A. Krebs und Dipl.-Chem. H. Kimling
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

gung zur Di- oder Oligomerisierung zeigt^[2]. Dagegen konnte Cycloheptin (2) nicht isoliert werden; (2) hatte in 0.016 M CH_2Cl_2 -Lösung eine Halbwertszeit von weniger als einer Minute bei -25°C , von etwa einer Stunde bei -76°C ^[3]. Wir stellten uns daher die Frage, ob die Einführung von je zwei geminalen CH_3 -Gruppen in die α -Positionen zur Dreifachbindung die Oligomerisierungstendenz des Cycloheptins so weitgehend unterdrückt, daß das 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin (3) isolierbar wird.



Wir haben (3) analog zu (1) aus 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptan-1,2-dion (4)^[4] über das Bishydrazon (5), Ausbeute 63%, $\text{Fp} = 159$ – 160°C , und dessen Oxidation mit Bleitetraacetat gewonnen.



Neben (3), $\text{Kp} = 25^\circ\text{C}/0.01$ Torr, entstehen bei dieser Reaktion die Verbindungen (6) bis (9); letztere ist ein Dimeres von (3) mit noch ungeklärter Struktur.

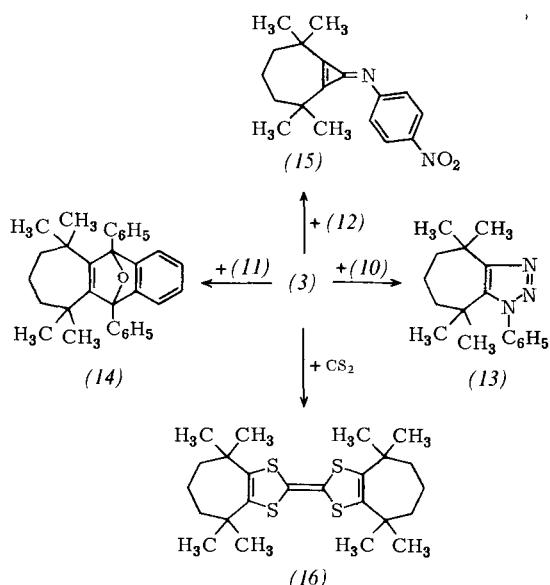
Der Strukturbeweis für (3) beruht auf den spektroskopischen Daten [MS: 150 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: 60 MHz, CCl_4 , gegen TMS: 1.54 (s, 6 H), 1.13 ppm (s, 12 H); IR: CCl_4 : 2190, 2170 cm^{-1} ($\text{vC}\equiv\text{C}$); Raman: ohne Lösungsmittel: 2210, 2179, 2158 cm^{-1} ($\text{vC}\equiv\text{C}$)] und auf der Oxidation mit O_2 zu (4).

Die Verbindung (3) reagiert schnell bei 25°C mit Phenylazid (10), 1,3-Diphenylbenzo[c]furan (11) und *p*-Nitrophenylisocyanid (12) zu den entsprechenden 1:1-Addukten (13), $\text{Fp} = 187$ – 188°C , (14), $\text{Fp} = 165$ – 166°C und (15), $\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$; mit CS_2 bildet sich unter analogen Bedingungen das 2:2-Addukt (16), $\text{Fp} = 330^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Strukturen dieser Addukte sind durch spektroskopische Daten gesichert.

Im Gegensatz zu (1) ist (3) bei 25°C unbeständig; in 0.2 M CCl_4 -Lösung beträgt die Halbwertszeit etwa 1 Tag, in reiner Form dimerisiert (3) innerhalb einer Stunde zu (9), $\text{Kp} = 125^\circ\text{C}/0.2$ Torr [MS: 300 (M^+); $^1\text{H-NMR}$: 60 MHz, CCl_4 , gegen TMS: 5.60 (s, 1 H, $=\text{CH}-$), 4.67 (verbreitertes Signal, 2 H, $=\text{CH}_2$), 2.2–1.0 (komplexes

m, überlagert von drei s (je 6 H) bei 1.20, 1.12 und 1.07 ppm, insgesamt 33 H, aliphatische H); IR: Film: 3073 (=CH₂), 1652 (C=C), 883 cm⁻¹ (=CH₂); UV (C₆H₁₂): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230 \text{ nm (11300)}$.

Einen weiteren Vergleich der Reaktivität von (1) und (3) erlaubt die Addition von (12): Die Verbindung (3) addiert (12) etwa 20-mal schneller als (1)^[15].



Diese Resultate zeigen:

- Der Ersatz des S-Ringgliedes durch eine CH₂-Gruppe [(1) \rightarrow (3)] bewirkt eine erhebliche Erhöhung der Reaktivität des Siebenring-Alkins.
- Die Einführung der vier CH₃-Gruppen [(2) \rightarrow (3)] führt zu einer dramatischen Erhöhung der kinetischen Stabilität des Cycloheptin-Systems; (3) dimerisiert 10⁷- bis 10⁸-mal langsamer als (2), was einer um 9–10 kcal/mol höheren Freien Enthalpie der Aktivierung für diese Reaktion entspricht.

Ein eingegangen am 20. April 1971 [Z 423]

[1] Untersuchungen über gespannte cyclische Acetylene, 3. Mitteilung – 2. Mitteilung siehe [5].

[2] A. Krebs u. H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1970, 761.

[3] G. Wittig u. J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968); siehe auch F. G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 138 (1964).

[4] N. J. Leonard u. P. M. Mader, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5388 (1950).

[5] A. Krebs u. H. Kimling, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 409 (1971).

Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0)^[**]

Von Gottfried Huttner und Bernhard Krieg^[*]

Die Strukturuntersuchung von Übergangsmetall- π -Komplexen heterocyclischer π -Liganden lässt Einsichten in die Bindungsverhältnisse in π -Komplexen erwarten, vor allem durch Vergleich mit analogen Komplexen carbocyclischer Systeme. Der Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein

[*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. B. Krieg
Anorganisch Chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München, Arcisstraße 21

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

Heteroatom bedeutet in erster Näherung eine Veränderung der ElektronendichteVerteilung im Liganden. Strukturuntersuchungen erlauben, den Einfluß solcher Veränderungen systematisch zu studieren^[7].

Die erste Strukturbestimmung, über die wir in diesem Zusammenhang berichten, ist die Röntgenbeugungsanalyse von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0), einer zum Tricarbonyl(hexaäthylbenzol)chrom(0) isosteren Verbindung. Der Komplex, der wegen seiner sperrigen Äthylgruppen nicht der ideale Vertreter der Borazin-Metall- π -Komplexe ist, wurde zur Untersuchung ausgewählt, da sich von ihm als einzigen der bislang dargestellten Borazinkomplexe brauchbare Einkristalle erhalten ließen.

Die Verbindung, $[(C_2H_5)_6B_3N_3]Cr(CO)_3$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 12.05$, $b = 17.88$, $c = 14.79 \text{ \AA}$, $\beta = 138.6^\circ$; $d_{\text{ber}} = 1.214$, $d_{\text{gem}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$. Der zur Strukturaufklärung verwendete Kristall hatte eine Abmessung von $0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$; mit ihm konnten auf einem Zweikreisdiffraktometer ($MoK\alpha$: $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) insgesamt 918 unabhängige Reflexintensitäten gemessen werden. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und durch Anpassungsrechnungen bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von 0.070 verfeinert, sämtliche Wasserstoffatome wurden lokalisiert.

Die Geometrie des Molekülgerüstes (Abb. 1) entspricht der des Tricarbonylbenzolchroms, was von Werner et al. vorausgesagt worden war^[1]. Allerdings weist die Struktur einige Besonderheiten auf. Die idealisiert dreizählig Achse

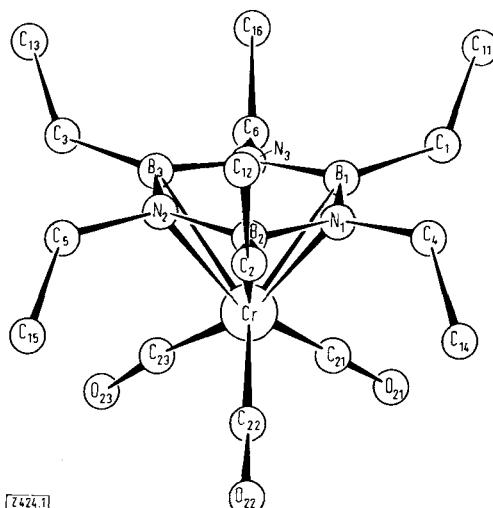


Abb. 1. Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0).

der Tricarbonylchrom-Gruppe steht senkrecht auf dem Borazinring. Die Stickstoffatome des Rings stehen mit den Carbonylgruppen auf Lücke, die Bindungen N—Cr weisen in die Richtung der Bindungen Cr—(CO). Ähnlich steht bei den Tricarbonylchrom-Derivaten von N-Methylpyrrol und 1,4-Dimethyl-1,2-dihydropyridin der Stickstoff als das Ringatom mit der höchsten Elektronendichte in *trans*-Stellung zu einer Carbonylgruppe^[2]. Die Cr—N-Abstände betragen im Mittel 2.22 Å. Sie sind damit wesentlich kürzer als die Cr—B-Abstände (Mittelwert 2.31 Å, Tabelle 1). Der Unterschied in den Bindungslängen entspricht etwa dem Unterschied der kovalenten Radien von Bor und Stickstoff^[3], es kann also nicht gefolgert werden, die Boratome seien schwächer an das Metall gebunden als die Stickstoffatome.

Die unterschiedlichen Bindungslängen Cr—B und Cr—N führen zu einer Wellung des Borazingerüstes. Anders als