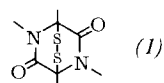


- [3] F. Wessely u. F. Sinwel, *Monatsh. Chem.* **81**, 1055 (1950).
- [4] Neben Mesitol und 3-Acetoxy mesitol (aus (1); siehe [6]) tritt 2,4,5-Trimethylphenol [aus (3)] auf. Die Phenol-Gesamtausbeute beläuft sich für vollständigen Umsatz von (1) mit 365-nm-Licht auf ca. 5%, mit 313-nm-Licht auf ca. 15%.
- [5] Zur Definition, Konstruktion und Auswertung von Extinktionsdifferenzen-Diagrammen (ED-Diagrammen) und Extinktionsdifferenzenquotienten-Diagrammen (EDQ-Diagrammen) siehe H. Mauser, *Z. Naturforsch.* **23 b**, 1025 (1968). Zur Verwendung dieser Diagramme bei der Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone siehe [2].
- [6] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, *J. Chem. Soc. (London)* **1960**, 1.
- [7] Im wesentlichen 2,4,5-Trimethylphenol.
- [8] Für das einzige isolierte Stereoisomer bevorzugen wir die *endo*-Orientierung der Methylgruppe an C-6.
- [9] J. E. Baldwin u. M. C. McDaniel [*J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6118 (1968)] fanden bei der Bestrahlung von (1) in Methanol bei -8°C einen einzigen Methylester ($\lambda_{\text{max}} = 220\text{ nm}$), dem sie die 3Z,5E-Orientierung (5) zuschrieben.
- [10] Im Gegensatz zu einem anderen Fall [G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis u. U. Krüger, *Angew. Chem.* **82**, 221 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 240 (1970)] lassen sich hier zwei stereoisomere Dienylketene NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die geringere kinetische Stabilität der Zwischenstufe ($\tau = 13\text{ min}$ bei -75°C) und das sehr unterschiedliche Verhältnis seiner beiden Komponenten (siehe Formelschema) erschweren eine direkte Analyse der Komplexität.
- [11] G. Quinkert, *Photochem. Photobiol.* **7**, 783 (1968).
- [12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).
- [13] Im Bestrahlungsprodukt von (1) in 2,2,2-Trifluoräthanol tritt (4) nur dann nicht auf, wenn (1) vollständig umgesetzt worden ist oder Reste von (1) bei der Aufarbeitung nicht thermoisomerisieren können.
- [14] J. Griffiths u. H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5296 (1968).

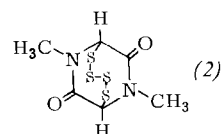
Röntgen-Strukturanalyse von *N,N'*-Dimethyl-3,6-epitetra-thio-2,5-piperazindion^[**]

Von Betty R. Davis, Ivan Bernal und Ulrich Schmidt^[*]

Glitoxin^[1, 2a], die antiviralen Antibiotika vom Aranotin-Typ^[3], die Sporidesmine^[2b, 4] und das cancerostatische Antibiotikum Chaetocin^[5] besitzen als gemeinsames Strukturelement einen 2,5-Piperazindion-Ring mit einer Epithio-Brücke (1).



Über Methoden zur direkten Einführung solcher Schwefelbrücken ($\text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$ usw.) ist kürzlich berichtet worden^[6]. Nach Benedetti et al.^[7] sind Piperazindione erstaunlich flexibel. Uns interessiert, wie die Stereochemie des Piperazindion-Gerüsts und der S_n -Brücke von der Brückenlänge abhängt.



[*] Prof. Dr. I. Bernal und B. R. Davis
Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory
Upton, N. Y. 11973 (USA)
Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[**] 1. Mitteilung zur Kristallstruktur von 2,5-Piperazindionen mit Schwefelbrücken zwischen C-3 und C-6. – Ein Teil der Arbeit (B. R. D. und I. B.) wurde von der U.S. Atomic Energy Commission unterstützt. – Wir danken Mr. John Smith für technische Mitarbeit und Dr. H. Poisel für die Herstellung der Kristalle.

N,N'-Dimethyl-3,6-epitetra-thio-2,5-piperazindion (2) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2 mit $a = 15.352(5)$, $b = 20.432(7)$ und $c = 6.635(2)\text{ Å}$, $V = 2081.2(8)\text{ Å}^3$, $d_{\text{beob.}} = 1.72(2)\text{ g/cm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.71\text{ g/cm}^3$ ($Z = 8$). Zur Röntgen-Strukturanalyse diente ein computergesteuertes Diffraktometer mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069\text{ Å}$). Reflexe der Form hkl und $\bar{h}kl$ wurden bis $2\Theta \leq 69.8^{\circ}$ vermessen (insgesamt 2856 Reflexe, davon 1326 einfach). 1135 unabhängige Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ dienten zur Verfeinerung der Struktur. Eine Absorptionskorrektur ($\mu = 8.71\text{ cm}^{-1}$) der beobachteten Strukturamplituden wurde nicht vorgenommen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, bei der die Wasserstoffatome als feste Beiträge zu den Strukturfaktoren ($B = 3.06\text{ Å}^2$) behandelt und allen anderen Atomen anisotrope thermische Parameter zugeordnet wurden, konvergierte bei $R_1 = 0.033$ und $R_2 = 0.052$; der Fehler bei einer Beobachtung von einheitlichem Gewicht beträgt 1.72 Elektronen.

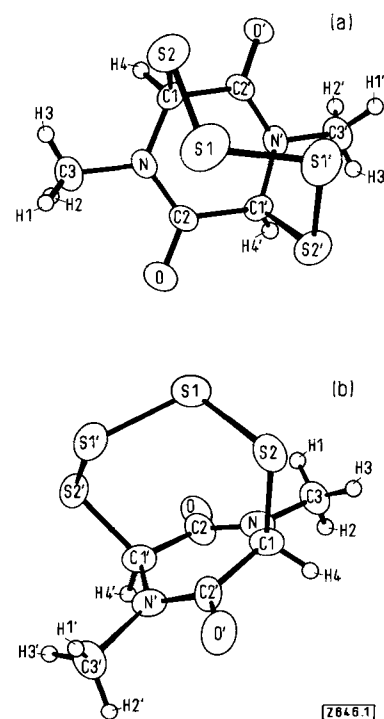


Abb. 1. Kristallstruktur des *N,N'*-Dimethyl-3,6-epitetra-thio-2,5-piperazindions. (a): Ansicht etwa in Richtung der zweizähligen Symmetrieachse, die die Bindung S1-S1' halbiert. (b) Seitenansicht, die die Geometrie der S_4 -Brücke und die Abweichung des sechsgliedrigen Ringes von der Planarität erkennen läßt.

Abb. 1 zeigt zwei Ansichten^[9] des Moleküls. In (a) blickt man in Richtung der zweizähligen Symmetrieachse und erkennt die Geometrie der S_4 -Brücke in Projektion auf den Piperazindion-Ring. Die Kennzeichnung der Atome mit gestrichenen und ungestrichenen Symbolen soll die durch die zweizählige Symmetrieachse gegebenen Beziehungen zwischen den Molekülhälften verdeutlichen. In (b) wird die dreidimensionale Anordnung der S_4 -Brücke und die Abweichung der Positionen 3 und 6 ($= \text{C1}$ und C1') des Piperazindion-Ringes von der Planarität deutlich. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C2-N-C2'-N' und C2'-C1-N beträgt 18.07° . Im 2,5-Piperazindion^[10] und im *trans*-3,6-Dimethyl-2,5-piperazindion^[9] ist der sechsgliedrige Ring eben, während er im *cis*-3,6-Dimethyl-2,5-piperazindion um 8° von der Planarität abweicht. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Bindungslängen und

Tabelle 1. Bindungslängen und Bindungswinkel in einigen 3,6-Epioligothio-2,5-piperazindionen.

Verbindung	Bindungslängen (Å) [a]							Bindungswinkel (°)					Lit.
	N—C1	C1—C2	N—C2	C2—O	C1—S2	S2—S1	S1—S1'	C2—C1—N	N—C2—O	C1—C2—O	C1—C2—N	C1—N—C2	
<i>N,N'</i> -Dimethyl-3,6-epitetra- thio-2,5-piperazindion	1.431	1.513	1.348	1.229	1.867	2.023	2.083	115.4	122.2	119.5	118.3	122.4	
Gliotoxin (C ₁₃ H ₁₄ O ₄ N ₂ S ₂)	1.46	1.51	1.35	1.23	1.88		2.08	110.6	125.5	120.7	113.2	117.5	[2a]
Sporidesmin (C ₁₉ H ₂₁ O ₆ N ₃ S ₂ Cl·CH ₂ Br ₂)	1.46	1.52	1.39	1.20	1.90		2.08	110.5	122.8	123.2	113.5	115.1	[2b]
	1.35	1.59	1.35	1.27	1.91			114.0	124.7	125.4	111.0	121.7	[2b]
LL-S88 α (C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₈ S ₂)	1.446	1.537	1.346	1.216	1.882		2.082		127.0	122.0	111.0	119.0	[11]
2,5-Piperazindion	1.449	1.499	1.325	1.239				115.1	122.6	118.5	118.9	126.0	[10]
<i>trans</i> -3,6-Dimethyl-2,5- piperazindion	1.462	1.470	1.325	1.240				112.8	122.9	117.8	119.2	127.9	[9]
<i>cis</i> -3,6-Dimethyl-2,5- piperazindion	1.462	1.534	1.323	1.218				112.0	122.0	120.1	117.4	126.3	[7]
	1.457	1.512	1.344	1.244				109.9	124.8	120.4	115.1	127.1	[7]
(C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S ₄) ₂						2.028	2.066						[8]

[a] Maximaler Fehler: 0.005 Å

Bindungswinkel der hier untersuchten Verbindung zusammengestellt und mit den Werten für verwandte Moleküle verglichen^[12].

Eingegangen am 17. April 1972 [Z 646]

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

[2] a) J. Fridrichsons u. A. McL. Mathieson, Acta Cryst. 23, 439 (1967); b) ibid. 18, 1043 (1965).

[3] R. Nagarajan, N. Neuss u. M. M. Marsh, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6518 (1968).

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

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

[6] H. Poisel u. U. Schmidt, Angew. Chem. 83, 114 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 130 (1971); Chem. Ber. 104, 1714 (1971); 105, 625 (1972); E. Öhler, H. Poisel, F. Tataruch u. U. Schmidt, ibid. 105, 635 (1972).

[7] E. Benedetti, P. Corradini, M. Goodman u. C. Pedone, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 62, 650 (1969).

[8] J. S. Ricci u. I. Bernal, J. Chem. Soc. B 1971, 1928; B. R. Davis, I. Bernal u. H. Köpf, Angew. Chem. 83, 1018 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 921 (1971).

[9] E. Benedetti, P. Corradini u. C. Pedone, J. Phys. Chem. 73, 2891 (1969).

[10] R. Degeilh u. R. E. Marsh, Acta Cryst. 12, 1007 (1959).

[11] D. B. Cosulich, N. R. Nelson u. J. H. van den Hende, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6519 (1968).

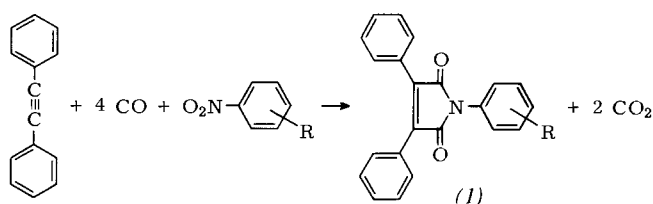
[12] Anmerkung bei der Korrektur; Inzwischen berichteten A. Taylor et al., J. C. S. Perkin I 1972, 470, über die Isolierung von Sporidesmin G, eines natürlich vorkommenden 3,6-Epitetrathio-2,5-piperazindions, dessen Struktur mit der Struktur von (2) identisch sein sollte.

Katalytische Desoxygenierung aromatischer Nitroverbindungen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Diphenylacetylen^[1]

Von Abul F. M. Iqbal^[*]

Reaktionsfähige Zwischenstufen, die bei der Desoxygenierung von Nitroverbindungen mit Kohlenmonoxid auftreten, sind mit Aldehyden^[2,3] und protonenhaltigen Lösungsmitteln^[4,5] abgefangen worden. Wir berichten hier über die Reaktion von Diphenylacetylen mit Kohlen-

monoxid und aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von Hexadecacarbonylhexarhodium [Rh₆(CO)₁₆]. Sie ergibt mit hohen Ausbeuten die *N*-Aryl-2,3-diphenylmaleinimide (1).



Offenbar übernimmt das Kohlenmonoxid in dieser Reaktion die doppelte Aufgabe eines reduzierenden und carbonylierenden Agens. In Abwesenheit des Katalysators bildet sich kein Maleinimid. Die Reaktion verläuft recht selektiv und ist bequem in einem Stahl-Autoklaven auszuführen. Als Lösungsmittel verwendet man tertiäre Amine (z. B. Pyridin oder *N*-Methylpyrrolidin). In Benzol bildete sich in kleiner Menge ein ziegelrotes Polymer, das nicht näher untersucht wurde.

Einige der synthetisierten Verbindungen zeigt Tabelle 1. Alle Produkte sind durch Mischschmelzpunkte, Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert worden. Die Verbindungen (1a) und (1b) wurden früher nach einem anderen Verfahren synthetisiert^[6].

Da die Bildung von Aminen und Isocyanaten unter den Bedingungen der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann^[2,3], besteht die Möglichkeit, daß sie bei der Bildung der Diphenylmaleinimide (1) eine Rolle spielen. Um dies zu prüfen, wurde Diphenylacetylen unter gleichen Bedingungen mit Anilin oder Phenylisocyanat umgesetzt. Aus Anilin bildete sich *N*-Phenyl-2,3-diphenylsuccinimid (20 bis 30%) als Hauptprodukt und daneben eine Spur von (1a), während nach der Reaktion mit Phenylisocyanat das einzige bisher isolierte Produkt aus einer hochschmelzenden (> 300°C) kristallinen Substanz bestand, deren Charakterisierung noch nicht gelang.

In Anbetracht dieser Ergebnisse neigen wir dazu, Amine oder Isocyanate als Zwischenprodukte bei der direkten Bildung von (1) aus Diphenylacetylen und Nitroverbindungen auszuschließen und in Analogie zu verwandten Fällen^[2,3,5] eine nitrenoide Zwischenstufe anzunehmen, die sich aus der Nitroverbindung bildet.

[*] Dr. A. F. M. Iqbal
Monsanto Research S.A.
Eggbühlstraße 36
CH-8050 Zürich (Schweiz)