

stehen auch der Schmelzpunkt und die Temperatur, bei welcher die Verbindung sich verfärbt (zu Orange bis Dunkelbraun).

Alle lösen sich in 6 M HNO₃ oder heißem Wasser, aber nicht in CH₃OH, C₂H₅OH, CHCl₃, CCl₄, C₆H₆ oder Dioxan. Zuerst waren sie alle schneeweiß, aber nach kurzer Zeit hatten sie eine leicht braune Farbe angenommen.

Department of Chemistry, Southern Illinois University, Carbondale, Illinois, U.S.A.

R. F. TRIMBLE, LORETTA LING-TSE YOH und KENNETH ASHLEY

Eingegangen am 2. August 1963

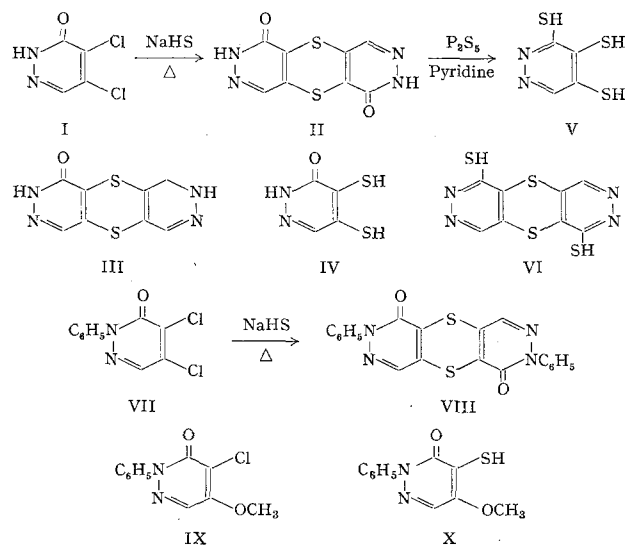
¹⁾ SCHMIDT, J. G., u. R. F. TRIMBLE: J. Phys. Chem. 66, 1063 (1962).

The Synthesis and Cleavage of Dipyridazo[4,5-b:4,5-e]-1,4-dithiin-1,6-dione

The novel nucleophilic displacement of halogen from 4,5-dichloro-6-pyridazone or 4,5-dichloro-6-pyridazone (I) with phosphorus pentasulfide¹⁾ suggested a study of the reaction of I with sodium hydrosulfide in absolute ethanol in order to obtain information on the course of this reaction.

When I (0.1 mole) was allowed to react with an absolute ethanolic solution of sodium hydrosulfide (0.4 mole), none of the expected 4,5-dimercapto-6-pyridazone (IV) was obtained. However, there was obtained in 90% yield a compound formulated as dipyridazo[4,5-b:4,5-e]-1,4-dithiin-1,6-dione (II), m.p. >350° (C₈H₄N₄O₂S₂ requires: C, 38.08; H, 1.59; N, 22.21; S, 25.42. Found: C, 38.01; H, 1.47; N, 21.86; S, 25.05). These data do not exclude structure III, however, it is more reasonable to assume that II arises from the condensation of two moles of 4-chloro-5-mercapto-6-pyridazone (or the alternate 5-chloro-4-mercapto-6-pyridazone) in the alkaline reaction medium than to visualize the condensation of one mole of 4,5-dimercapto-6-pyridazone (IV) with one mole of I. Furthermore if I and IV were to condense in alkaline medium, one would expect to obtain both II and III. Only one product was obtained and this fact is presented as additional evidence that the correct structure has been assigned to II.

When II was allowed to react with phosphorus pentasulfide in boiling pyridine solution, none of the expected dipyridazo[4,5-b:4,5-e]-1,4-dithiin-1,6-dithiol (VI) was obtained. However, pyridazine-3,4,5-trithiol (V) was isolated



in 88% yield resulting from the cleavage of II. Compound V was identical to that previously reported¹⁾ and has been identified by conversion into the previously reported 3,4,5-tribenzylthiopyridazine¹⁾.

When 4,5-dichloro-1-phenyl-6-pyridazone (VII) (0.02 mole) was allowed to reflux with sodium hydrosulfide in absolute ethanol solution, 2,7-diphenyldipyridazo[4,5-b:4,5-e]-1,4-dithiin-1,6-dione (VIII), m.p. >350° (C₂₀H₁₂N₄O₂S₂ requires: C, 59.41; H, 2.94; N, 13.86; S, 15.86. Found: C, 59.68; H, 2.90; N, 13.93; S, 15.80) was obtained in 62% yield. When 5-chloro-4-methoxy-1-phenyl-6-pyridazone (IX) was allowed to react with sodium hydrosulfide in absolute ethanol solution, a mixture of VIII in 20% yield and 5-mercap-

to-4-methoxy-1-phenyl-6-pyridazone (X), m.p. 137–138°, (C₁₁H₁₀N₂O₂S requires: C, 56.39; H, 4.30; N, 11.96; S, 13.69. Found: C, 56.40; H, 3.95; N, 12.24; S, 13.70) in 51% yield was obtained. Therefore, it is certain that VIII arises from the condensation of two moles of X in alkaline solution wherein displacement of the methoxyl group occurs by the strongly nucleophilic mercaptide anion. The formation of VIII from IX offers additional evidence that II has been correctly formulated. The infrared spectra of VIII from either VII or IX were identical and these spectra were similar to the infrared spectrum of II.

Research on this new ring system and on this novel ring cleavage is being continued.

This investigation was supported by a PHS research Grant No. CY-2653 from the National Cancer Institute, Public Health Service. The authors are grateful to Miss Yoko TOKUSHIGE for the analytical data reported.

Department of Chemistry, the University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico

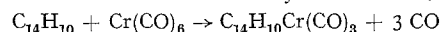
RAYMOND N. CASTLE and KENJI KAJI

Eingegangen am 18. Juni 1963

¹⁾ CASTLE, R. N., and K. KAJI: Tetrahedron Letters 393 (1962).

Anthracen-chrom-tricarbonyl

Durch Modifizierung eines früheren Verfahrens¹⁾ konnte Cr(CO)₆ mit Anthracen in n-Dibutyläther bei 140° C nach



zu kristallinem, analysenreinem Anthracen-chrom-tricarbonyl umgesetzt werden. Schwarze, diamagnetische, in organischen Medien violettrot lösliche, grün irisierende Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt ~189 bis 192° C, unter starker Zersetzung sublimierbar. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ist mit fünf Signalen eindeutig π -Bindung des Cr(CO)₃-Restes an einen Seitenring zu folgern²⁾. Bei Mittelringbindung wären nur drei Signale mit den Intensitäten 2:4:4 zu erwarten.

Tabelle. ¹H-NMR-Spektrum und Zuordnung für Anthracen-chrom-tricarbonyl (in C₆D₆)

Proton	Intensität	τ^*	
H ₂	2,3	2	5,43
H ₁	1,4	2	4,97
H ₃	6,7	2	3,35
H ₄	5,8	2	2,95
H ₅	9,10	2	2,85
			breites Singulett

^{*)} rel. intern. TMS.

Mit dieser Molekelgestalt steht auch das Dipolmoment in C₆H₆ mit $\mu = 5,12 \pm 0,06$ Debye in Übereinstimmung, da es dem von Phenanthren-chrom-tricarbonyl mit $\mu_{C_6H_6} = 5,03 \pm 0,08$ Debye weitgehendst gleicht³⁾. Für letzteres ist die Seitenring- π -Bindung des Metallcarbonylrestes röntgenographisch bereits gesichert⁴⁾.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, München

B. R. WILLEFORD^{*)} und E. O. FISCHER

Eingegangen am 16. August 1963

^{*)} Bucknell University, Lewisburg, Pa. National Science Foundation Science Faculty Fellow, 1962–1963.

¹⁾ FISCHER, E. O., N. KRIEBITZSCH u. R. D. FISCHER: Chem. Ber. 92, 3214 (1959). — ²⁾ Untersuchungen von C. G. KREITER. — ³⁾ Nach Messungen von H. H. LINDNER. — ⁴⁾ DEUTSCHL, H.: Diss. TH. München 1962.

Die Trennung von Actinomycin-Gemischen durch Verteilungschromatographie an Sephadex

Actinomycin-Gemische lassen sich durch Verteilungschromatographie an Zellulosepulver in die Einzelkomponenten zerlegen¹⁾. Die Trennung an der Zellose säule ist zwar sehr wirksam, doch ist sie dadurch beeinträchtigt, daß die Zonen normalerweise nicht mit horizontaler Strömungsfigur durch die Säule laufen. Wir haben deshalb nach anderen Trägern für die Verteilungschromatographie gesucht. Nahezu horizontale Strömungsfiguren erhielten wir mit Sephadex als Träger der stationär hydrophilen Phase. Auf die Verwendungsmöglichkeit von Sephadex für die Verteilungschromatographie ist von der Firma Pharmacia in Prospekten allgemein hingewiesen worden²⁾; spezielle Angaben über Trennungsmöglichkeiten dieser Methodik wurden bisher nicht bekannt.