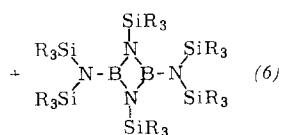
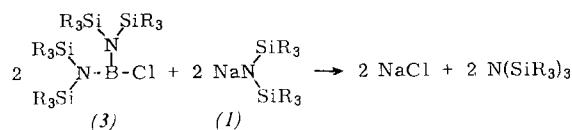


(3) reagiert unter verschärften Bedingungen (siedendes Xylool, 20 Std.) mit (1), doch entstehen an Stelle des erwarteten Tris-(bis-trimethylsilyl)-amino-bors Tris-(trimethylsilyl)-amin und Hexakis-(trimethylsilyl)-1,3-diaminocyclo-2,4-dibordiazan,



(6),  $F_p = 212^\circ C$ . (6) ist eine weiße, sublimierbare ( $110^\circ C/0,1$  Torr) Substanz (NMR-Spektrum:  $\delta = 0,2$  und  $0,16$  ppm im Integrationsverhältnis 2:1) [6].

Eingegangen am 31. März und 16. April 1964 [Z 714]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] 42. Mitteilung über SiN-Verbindungen. — 41. Mitteilung: *U. Wannagat, E. Bogusch u. P. Geymayer, Mh. Chem.*, im Druck.
  - [2] *M. Becke-Goehring u. H. Krill, Chem. Ber.* 94, 1059 (1961).
  - [3] *H. Nöth, Z. Naturforsch.* 16b, 618 (1961).
  - [4] *H. Jenne u. K. Niedenzu, Inorg. Chemistry* 3, 68 (1964).
  - [5] *U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber.* 94, 1540 (1961).
  - [6] Verbindung (6) wurde gleichzeitig auf anderem Wege dargestellt. (Vgl. *A. G. MacDiarmid u. C. R. Russ, Angew. Chem.* 76, 500 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3 (1964), im Druck).

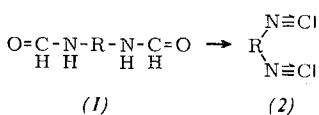
## 1,4-Dipolare Cycloadditionen an Di-isonitrile

Von Doz. Dr. R. Neidlein

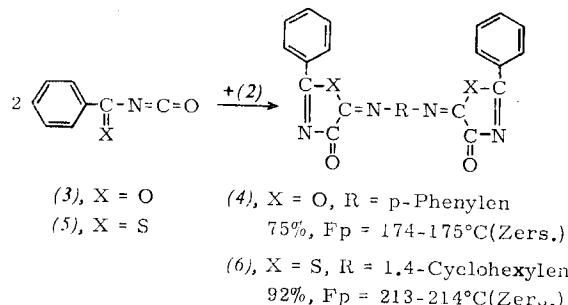
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Di-isonitrile sind mit Ausnahme von 1.1-Di-isonitriolo-methan [1], 1.4-Di-isonitriolo-benzol [2] und Xanthocillin [3] bisher nicht bekannt geworden. Durch Einleiten von äquimolaren Mengen Phosgen [4] in eine Suspension der N,N'-Bisformyl-diamino-Verbindungen (1) in Methylchlorid/Triäthylamin (250 : 35) bei -10 bis -30 °C und anschließende Aufarbeitung werden Di-isonitrile (2) erhalten:



(2), R =	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]
m-Phenylen	106–107	83
p-Phenylen	165–166	75
1,4-Cyclohexylen	108–109	96



Di-isonitrile reagieren in wasserfreiem Äther/Benzol (1:1) bei Raumtemperatur mit 1,4-dipolaren Verbindungen, beispielsweise Benzoyl-isocyanat (3), zu Heterocyclen (4).

Äquimolare Mengen Thiobenzoyl-isocyanat (5) – hergestellt aus 2-Phenylthiazolin-4,5-dion [5] durch Abspaltung von Kohlenmonoxyd in siedendem Xylol – setzt sich mit Di-isonitrilen in Xylol bei  $\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Bis-5-iminothiazolin-4-on-Derivaten (6) um.

Eingegangen am 16. April 1964 [Z 724]

- [1] *R. Neidlein*, Angew. Chem. 76, 440 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 382 (1964).
  - [2] *R. C. A. New* u. *L. E. Sutton*, J. chem. Soc. (London) 1932, 1415.
  - [3] *I. Hagedorn* u. *H. Tönjes*, Pharmazie 11, 409 (1956); 12, 570 (1957).
  - [4] *I. Ugi*, *W. Betz*, *U. Fetzer* u. *K. Opfermann*, Chem. Ber. 94, 2814 (1961).
  - [5] *J. Goerdeler* u. *H. Horstmann*, Chem. Ber. 93, 671 (1960).

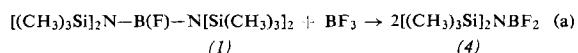
## Verbindungen mit Si—N—B-Bindungen [1]

Von C. R. Russ und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid

John Harrison Laboratory of Chemistry und Laboratory for  
Research on the Structure of Matter, Philadelphia, Penna.  
(USA)

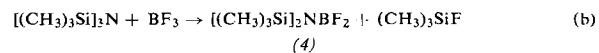
Geymayer, Rochow und Wannagat [2] haben u.a. die Verbindungen  $[(R_3Si_2)N]_2BF$  (1),  $(R_3SiNBCl)_3$  (2) und  $[R_3SiNBN(SiR_3)_2]_2$  (3) dargestellt ( $R = CH_3$ ). Wir haben (1) und (3) auf anderem Weg und außerdem  $[(CH_3)_3Si]_2NBF_2$  (4) nach zwei Verfahren erhalten.

$\text{BF}_3$  wurde durch eine Lösung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLI}$  [3] in Pentan/Hexan geleitet; durch Destillation unter verminderter Druck erhielten wir (1) in guter Ausbeute ( $\text{Fp} = 18^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp} = 63^\circ\text{C}/0,5$  Torr). Seine Struktur wurde durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gesichert (interner Standard: Dioxan),  $\delta = 0,21$  ppm, umgerechnet auf Tetramethylsilan. Wenn  $\text{BF}_3$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLI}$  in umgekehrter Reihenfolge gemischt werden, bildet sich selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  kein (4), dagegen entsteht es beim mehrstündigen Erhitzen von (1) mit  $\text{BF}_3$  auf  $95^\circ\text{C}$  in guter Ausbeute ( $\text{Fp} = -37,6^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp} = 21^\circ\text{C}/5,2$  Torr).

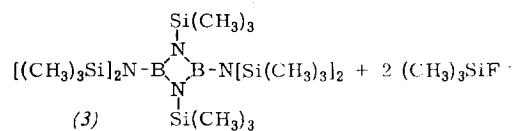
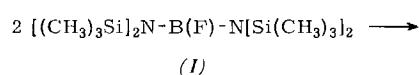


(4) ist eine farblose Flüssigkeit. Die Struktur wurde durch IR- und Massenspektrum gesichert.

Pentan-Lösungen von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$  [4] reagieren bei Zimmertemperatur nicht mit  $\text{BF}_3$ , dagegen bilden sich große Mengen (4), wenn die Reaktionspartner mehrere Stunden ohne Lösungsmittel auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt werden.



Beim mehrstündigen Erhitzen von (4) auf 200 °C in einem zugeschmolzenen Rohr entwickelt sich kein  $\text{BF}_3$ ; also ist Gl. (a) nicht umkehrbar. Aus (4) wurde stattdessen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  abgespalten; es scheint, daß ein Fluor-Analoges von (2) entsteht.



Beim Erhitzen (36 Std.) von (1) im zugeschmolzenen Rohr auf 200 °C entsteht (3) in 75 % Ausbeute, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF wird abgespalten.

Die Struktur von (3) (Fp = 208 °C) wurde durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gesichert (interner Standard: Dioxan); δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>N = 0,19 ppm, δ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN = 0,15 ppm, beide Werte umgerechnet auf Tetramethylsilan als Standard. Die Signale standen im Verhältnis 1,96:1. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die N-Atome im Ring die Elektronendichte an den H-Atomen weniger wirkungsvoll verringern als die exocyclischen N-Atome. Daraus wird geschlossen, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nur wenig delokalisiert ist.

Ähnliches wurde auch für [t.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NBN(H)t.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> [5] angenommen, der einzigen außer (3) bekannten dimeren Borazin-Verbindung. Eingegangen am 24. April 1964 [Z 731]

- [1] Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency, Office of the U.S. Secretary of Defense gefördert.
- [2] P. Geymayer, E. G. Rochow u. U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.
- [3] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 574 (1959).
- [4] V. J. Goubeau u. J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960).
- [5] M. F. Lappert u. M. K. Majumdar, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 88.

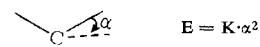
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Moderne Probleme der Stereochemie

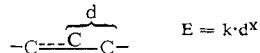
Am 29. Februar 1964 fand in Bern die Jahrestagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes statt.

A. Dreiding (Zürich) hatte für sein einleitendes Referat zwei aktuelle Problemkreise gewählt: Die Konformationsanalyse und die Stereoelektronik. Im ersten Teil seines Berichtes behandelte er die Möglichkeiten zur Berechnung intramolekularer Spannungen. Für die vier Arten intramolekularer Wechselwirkung gibt es befriedigende Potentialansätze:

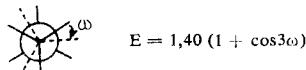
*Bayersche Spannung* (Verbiegung von Valenzwinkeln)



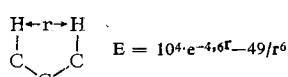
*Bindungsspannung* (Änderung von Bindungsabständen) (wegen des steilen Potentialanstieges bei Berechnungen zu vernachlässigen)



*Pitzersche Spannung* (Verdrehung der gestaffelten Anordnung)



*Prelogische Spannung* (Intramolekulare Van-der-Waalsche Kräfte)



Ausgehend von diesen Ansätzen kann man mit elektronischen Rechenmaschinen die Energieinhalte der Konformationen einfacher Moleküle, z. B. des Cyclohexans, berechnen [1]. Diese Berechnungen führen zu qualitativ befriedigenden Aussagen, die quantitativ in den meisten Fällen wegen der Ungenauigkeit der Potentialansätze jedoch noch nicht genügen. Ausführlich behandelte der Vortragende neuere Ergebnisse der Konformationsanalyse an einfachen ringförmigen Verbindungen, wobei er auf die wachsende Bedeutung einer sogenannten molekular-topologischen Betrachtungsweise hinwies [\*]. Für Cyclohexan ist bei Konformationsbetrach-

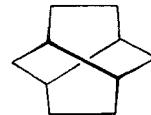
[1] J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961).

[\*] Unter dieser Bezeichnung versteht der Vortragende anscheinend eine rein geometrische Betrachtungsweise, die sich durchaus nicht so eng an dem in der Mathematik gebräuchlichen Begriff der Topologie orientiert wie der Gebrauch des gleichen Namens durch Wassermann für einen etwas anderen Begriff in der Chemie [J. Amer. chem. Soc. 83, 3789 (1961)] (Anmerkung des Referenten).

tungen neben der „starren“ Sesselform als zweites Konformeres die *Twist-Form* (Symmetrie D<sub>2</sub>) (1) zu berücksichtigen. Diese ist die energieärmste Konformation der „beweglichen“ Form, die Wanne (Symmetrie C<sub>2v</sub>) dagegen die energiereichste Übergangsform zwischen zwei Twist-Formen.



(1)



(2)

Die Befunde der Konformationsanalyse regten zur Synthese des Kohlenwasserstoffes „Twistan“ (2) an (eines Isomeren des Adamantans), der aus insgesamt vier kondensierten Sechsringen in Twist-Form besteht [2].

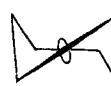
Erste Ergebnisse brachte in jüngster Zeit die Konformationsanalyse des gesättigten Siebenrings. Wie beim Sechsring gibt es zwei Formen, Sessel (3) und Wanne (4); im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Sechsring sind beim Siebenring jedoch beide Formen flexibel (Flexomere) und können in einer großen Zahl von Konformationen vorliegen, deren energieärmste die Twist-Wanne (6) bzw. der Twist-Sessel (5) sind. Von diesen soll der Twist-Sessel um ca. 2,5 kcal energieärmer sein und somit die stabilste Konformation des Cycloheptans darstellen [1].



(3)



(4)



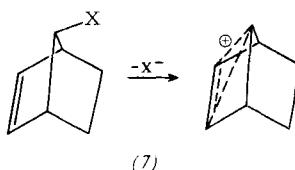
(5)



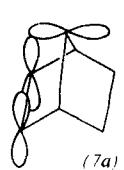
(6)

Ein neuer Zweig der Stereochemie ist die *Stereoelektronik*. Unter diesem Begriff werden diejenigen Phänomene zusammengefaßt, die sich aus der Wechselwirkung sterisch geeignet angeordneter Elektronen-Orbitale ergeben. Er wurde an zwei Beispielen, der *Homoaromatizität* und der *Valenztautomerie*, erläutert.

Anti-7-norbornenylderivate (7) solvolyseren bis zu 10<sup>11</sup>-mal schneller als die entsprechenden gesättigten Verbindungen. Die sterisch günstig angeordneten π-Elektronen der Doppelbindung (7a) ermöglichen, indem sie sich etwas zum C-7 ver-



(7)



(7a)

[2] H. W. Whitlock, jr., J. Amer. chem. Soc. 84, 3412 (1962).