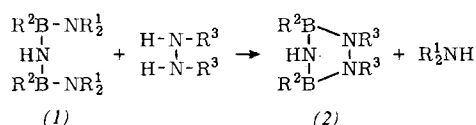


1.3.4-Triaza-2.5-diborolidine

Von Dr. K. Niedenzu, Dr. P. Fritz und Dr. H. Jenne

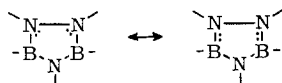
Department of Chemistry, Duke University,
Durham, N. C. (USA)

Nöth und Regnet [1] beschrieben kürzlich das erste Derivat des 1.3.4-Triaza-2.5-diborolidins. Dieser fünfgliedrige Bor-Stickstoff-Heterocyclus entsteht bei der Aminolyse eines 1.2.4.5-Tetraza-3.6-diborins. Durch Hydrazinolyse von Bis-(aminoboryl)-aminen (1) [2] erhielten wir ebenfalls das Triazadiborolidin-System. Beispielsweise liefern stöchiometrische Mengen N,N'-Dimethylhydrazin und Bis-(dimethylaminophenylboryl)-amin in siedendem Äther (1 Std.) beim



Abkühlen das 3.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-1.3.4-triaza-2.5-diborolidin [(2), $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{Kp} = 180-182^\circ\text{C}/3$ Torr, $\text{Fp} = 106-108^\circ\text{C}$]. Beim Konzentrieren der Lösung wird eine zweite Kristallfraktion erhalten; die Gesamtausbeute beträgt ca. 85 %.

1.3.4-Triaza-2.5-diborolidine sind thermisch anscheinend recht beständig. So zeigte sich beim Erhitzen von (2) ($\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$) auf 225°C im Vakuum keine Zersetzung. Dies deutet auf eine Resonanzstabilisierung des Bor-Stickstoff-Rings, d.h. eine starke Beteiligung von BN-Doppelbindungen. Eine Bestätigung dieser Annahme bietet die Beobachtung einer BN-Schwingung im Infrarotspektrum bei ca.



1400 cm^{-1} , die üblicherweise einer BN-Doppelbindung zugeordnet wird [3]. Außerdem deuten Reaktionen von (2), z.B. mit Metallcarbonylen, auf eine gewisse Analogie des Triazadiborolidin- und des Cyclopentadien-Systems.

Der Heterocyclus (2) ist aber nicht besonders hydrolysebeständig. Spuren von Feuchtigkeit greifen zunächst die B-N-B-Brücke an, und aus (2) ($\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$) erhält man 3.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-1.3.4-oxadiazia-2.5-diborolidin, $\text{Fp} = 202-204^\circ\text{C}$ [4]; weitere Hydrolyse führt zur Ringspaltung, bei der sym. Dimethylhydrazin und Phenylborsäure isoliert werden.

Eingegangen am 2. April und 27. April 1964

[Z 730]

[1] H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1138 (1963).

[2] H. Jenne u. K. Niedenzu, Inorg. Chem. 3, 68 (1964).

[3] G. M. Wyman, K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4068.

[4] Bei [1] wird ein Fp von 204°C angegeben.

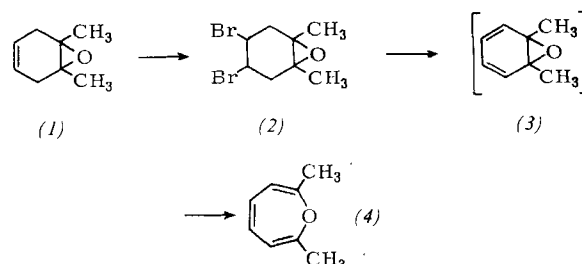
Synthese eines Oxepins

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. R. Schubart
und Dr. W. A. Böll

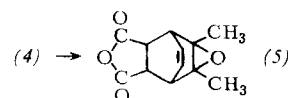
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Oxepine sind wegen ihres cyclischen 8π -Elektronensystems theoretisch interessant und waren daher Gegenstand mehrerer Syntheseveruche [1]. Im 2.7-Dimethyloxepin (4) liegt nun der erste einfache Vertreter [2] dieser Verbindungsklasse vor. (4) entsteht als beständige gelbe Flüssigkeit vom $\text{Kp} =$

$51^\circ\text{C}/14$ Torr, $n_D^{20} = 1,5045$, wenn die aus dem ungesättigten Epoxyd (1) [3] erhaltene Dibromverbindung (2) ($\text{Fp} = 85$ bis 86°C) bei 0°C in Äther mit Kalium-tert.-butylat dehydrohalogeniert wird; Ausbeute 60 %. Vermutlich tritt (3) als Zwischenstufe auf.



Der Strukturbeweis für (4) stützt sich vor allem auf das NMR-Spektrum, das ein Singulett bei $8,1\tau$ (6 Methyl-Protonen) sowie zwei Multipletts, zentriert bei $4,1$ und $4,7\tau$ (je zwei Protonen), zeigt. Ähnlich im olefinischen Bereich ist das NMR-Spektrum des 1.6-Dimethyl-cycloheptatriens [4]. Im IR-Spektrum erscheint eine starke Doppelbindungsbande bei 1660 cm^{-1} , die für Enoläther typisch ist. Die gelbe Farbe ist auf das langwellige Ende einer breiten UV-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 297\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,25$) zurückzuführen. (4) reagiert bereits beim Stehenlassen mit Maleinsäureanhydrid [5], wobei sich das von (3) abgeleitete Addukt (5), $\text{Fp} = 235^\circ\text{C}$ (Zers.), bildet.



Die Synthese von (4) gab Anlaß, die Dehydrobromierung von 1.2-Epoxy-4.5-dibromcyclohexan [1 b, c], bei der bisher nur Phenol isoliert wurde, erneut zu untersuchen. Bei Verwendung von 1.5-Diaza-bicyclo[3.4.0]non-5-en [6] als Base konnte in guter Ausbeute ein zu 95 % reines gelbes Eliminierungsprodukt vom $\text{Kp} = 27^\circ\text{C}/14$ Torr gefaßt werden, dem wir mit einigem Vorbehalt die Oxepin-Struktur zuschreiben. Die Substanz beginnt sich oberhalb 70°C in Phenol umzulagern, während ihre katalytische Hydrierung als Hauptprodukt Oxepan ergibt. Maleinsäureanhydrid wird schon bei 20°C relativ schnell angelagert; Fp des Adduktes = 264°C (Zers.). Schließlich läßt das NMR-Spektrum, das nur im olefinischen Bereich Absorption aufweist (drei Multipletts im Intensitätsverhältnis 1:1:1, zentriert bei $3,9\tau$, $4,4\tau$ und $4,7\tau$), das Vorliegen von Oxepin vermuten [7].

Eingegangen am 4. Mai 1964

[Z 732]

[1a] S. Olsen u. R. Bredoch, Chem. Ber. 91, 1589 (1958); [b] J. Ferry, Diplomarbeit, TH Karlsruhe, 1958; [c] J. Meinwald u. H. Nozaki, J. Amer. chem. Soc. 80, 3132 (1958); [d] J. Meinwald, D. W. Dicker u. N. Danieli, ibid. 82, 4087 (1960); [e] E. Schweizer u. W. E. Parham, ibid. 82, 4085 (1960).

[2] 3-Benzoxepin und einige seiner Derivate beschrieben K. Dimroth et al., Angew. Chem. 69, 95 (1957); Chem. Ber. 90, 1623 (1957); Angew. Chem. 73, 436 (1961). 1-Benzoxepin wurde jüngst im hiesigen Arbeitskreis gewonnen (unveröffentlicht).

[3] W. Hüchel u. U. Wörffel, Chem. Ber. 88, 338 (1955).

[4] Nach unveröffentlichten Versuchen mit H. D. Roth.

[5] Die kinetischen und thermodynamischen Beziehungen zwischen Oxepinen und den valenzisomeren Aromatenoxiden bleiben zu klären.

[6] E. Truscheit u. K. Eiter, Liebigs Ann. Chem. 658, 65 (1962).

[7] Anmerkung bei der Korrektur (25. Mai 1964): Die inzwischen rein erhaltene Substanz stellt Oxepin dar, das sich wahrscheinlich mit dem valenzisomeren Benzoxolyn im Gleichgewicht befindet; $\text{Kp} = 38^\circ\text{C}/30$ Torr, $n_D^{20} = 1,5162$; breite UV-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 271\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,15$ in Cyclohexan).