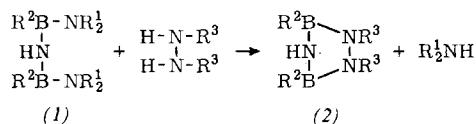


1,3,4-Triaza-2,5-diborolidine

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

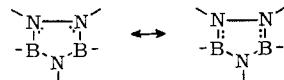
Department of Chemistry, Duke University,
Durham, N.C. (USA)

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), $R^2=C_6H_5$, $R^3=CH_3$, $K_p = 180-182\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ Torr}$, $F_p = 106-108\text{ }^\circ\text{C}$]. 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) ($R^2 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$) 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 Triazaborolidin- 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) ($R^2 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$) erhält man 3,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiaz-2,5-diborolidin, $F_p = 202-204^\circ C$ [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 F_p von 204 °C angegeben.

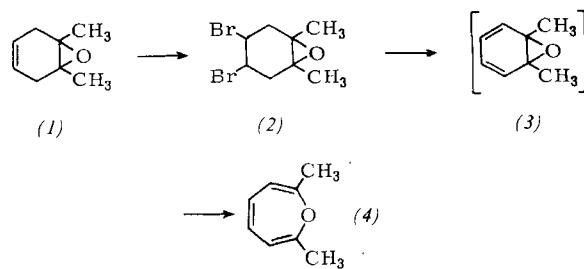
Synthese eines Oxepins

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

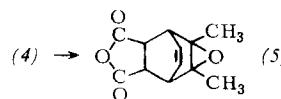
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Oxepine sind wegen ihres cyclischen 8π -Elektronensystems theoretisch interessant und waren daher Gegenstand mehrerer Syntheseversuche [1]. Im 2,7-Dimethyloxepin (4) liegt nun der erste einfache Vertreter [2] dieser Verbindungsklasse vor. (4) entsteht als beständige gelbe Flüssigkeit vom Kp =

51 °C/14 Torr, $n_D^{20} = 1,5045$, wenn die aus dem ungesättigten Epoxyd (1) [3] erhaltene Dibromverbindung (2) (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 $K_p = 27^\circ\text{C} / 14 \text{ Torr}$ gefaßt werden, dem wir mit einem 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; F_p des Adduktes = 264°C (Zers.). Schließlich läßt das NMR-Spektrum, das nur im olefinischen Bereich Absorption aufweist (drei Multiplets 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);
 [1b] *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. Danielli*, *ibid.* **82**, 4087 (1960); [e] *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. Hückel* 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 Aromatenoxyden 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 Benzoloxyd im Gleichgewicht befindet; $K_p = 38^\circ\text{C} / 30 \text{ Torr}$, $n_{20}^{20} = 1,5162$; breite UV-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,15$ in Cyclohexan).