

bindung (5), die im NMR-Spektrum zwei Singulets bei $\tau = 3.06$ und 3.27 (1:1) aufweist.

Die Lage der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale in Biphenylen^[2] und der ^1H -NMR-Signale in Thianorbiphenylen (Cyclobutabenzo[1,2-c]thiophen)^[4] wurde auf die Abschirmung durch den paramagnetischen Ringstrom im viergliedrigen Ring mit $4n \pi$ -Elektronen zurückgeführt. Die Signale des Benzolrings von (3) befinden sich bei höherem Feld als die des Benzolrings von (4); dies zeigt, daß in (3) ebenfalls ein paramagnetischer Effekt auftritt. Die chemische Verschiebung des H^a -Methylenprotons – bei ungewöhnlich niedrigem Feld für ein delokalisiertes, überbrücktes [10]Annulen^[6,10] – deutet darauf hin, daß dieses Proton *paramagnetisch entschirmt* ist und im kegelförmigen Entschirmungsbereich des viergliedrigen Rings liegen muß.

Eingegangen am 16. November 1970 [Z 316]

[*] Dr. P. J. Garratt und K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University College London
Gordon Street, London WC1H OAJ (England)

[1] Übersichten siehe: M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967; J. W. Barton in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York 1969, Bd. 1, S. 32.

[2] a) H. P. Figeys, Angew. Chem. 80, 629 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 642 (1968); b) A. J. Jones u. D. M. Grant, Chem. Commun. 1968, 170.

[3] M. P. Cava, K. Narasimhan, W. Zeiger, I. J. Radonovich u. M. D. Glick, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2378 (1969).

[4] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Chem. Commun. 1970, 109.

[5] Darstellung von Systemen mit einem geladenen 10π -Elektronen-Ring und einem nicht-ebenen Thioninring siehe C. S. Baxter, P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7783 (1969); P. J. Garratt, A. B. Holmes, F. Sondheimer u. K. P. C. Vollhardt, ibid. 92, 4492 (1970).

[6] 1,6-Methano[10]annulen ist im Gegensatz zu [10]Annulen ein aromatisches System mit zehn delokalisierten π -Elektronen; siehe E. Vogel, Chem. Soc. Spec. Publ. 21, 113 (1967).

[7] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941. Wir danken Prof. Vogel für Mitteilung experimenteller Details zur Herstellung von (1) vor der Veröffentlichung.

[8] A. T. Blomquist u. V. J. Hruby, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4996 (1967).

[9] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[10] NMR-Spektrum und Elektronenspektrum von (3) beweisen die aromatische Natur des 1,6-Methano[10]annulenringes.

1,3,4,2,5-Triazadiborolidin-Derivate

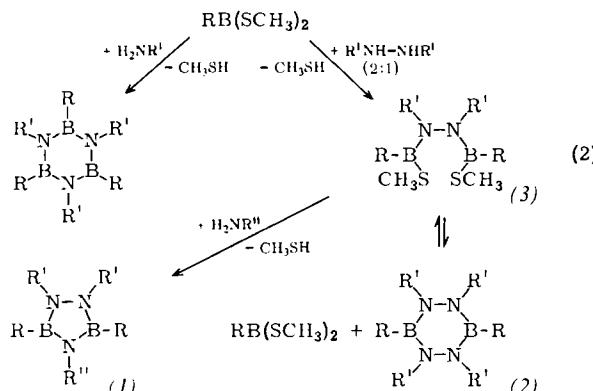
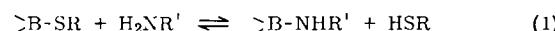
Von Dieter Nölle und Heinrich Nöth^[*]

Das mit Cyclopentadien isoelektronische 1,3,4,2,5-Triazadiborolidin (1a) ist noch unbekannt. Bisher sind zwei Derivate davon beschrieben worden: (1b) entsteht bei der partiellen Aminolyse des entsprechenden 1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborins (2) mit Cyclohexylamin^[1], (1c) durch Einwirkung von *N,N'*-Dimethylhydrazin auf $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}]_2\text{NH}$ ^[2]. Beiden Darstellungsmethoden sind, wie wir fanden, sehr enge Grenzen gesetzt.

Ein neuer, einfacher Weg zu Verbindungen des Typs (1) ergibt sich aus der Verschiebbarkeit des Gleichgewichts (1) zur Seite der BN-Verbindung. Obgleich man aus $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ und NH_3 das Diborylamin $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ erhalten kann^[3], führt die Umsetzung von 2 mol $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit 1 mol NH_3 auch unter schonenden Bedingungen nicht zu $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{S})\text{B}]_2\text{NH}$, sondern ausschließlich zum Borazin $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$, das bei Umsetzungen im Molverhältnis 1 : 1 quantitativ erhalten wird^[4]. Somit bestätigt sich erneut die kinetische Instabilität von Diborylaminen des Typs $[\text{R}(\text{X})\text{B}]_2\text{NR}'$ ^[3]. Bei Reaktion von 2 mol $\text{RB}(\text{SCH}_3)_2$ mit 1 mol der Hydrazine $\text{R}'\text{NH-NHR}'$ bildet sich hingegen bei geeigneter Versuchsführung bevorzugt der Verbindungstyp (3), während (2) nur als Nebenprodukt entsteht, jedoch zum Hauptprodukt einer 1 : 1-Umsetzung wird. (3) reagiert leicht mit NH_3 und primären Aminen zu (1)-Derivaten weiter. Hierbei erfaßt die Reaktion auch (2), das sich daher

offensichtlich nach Schema (2) mit (3) im Gleichgewicht befindet, da (2) nach beendeter Umsetzung des primären Amins im Reaktionsgemisch ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist. Zu einem geringen Anteil treten jedoch Borazinderivate auf [vgl. Schema (2)].

Das hier skizzierte Verfahren eignet sich zur Synthese zahlreicher (1)-Derivate und anderer borhaltiger Heterocyclen^[5].



	R	R' ^I	R ^{II}	F _p (°C)	K _p (°C/Torr)	$\delta^{11}\text{B}$ [a] (ppm)	Ausb. (%)
(1a)	H	H	H	-	-	-	-
(1b)	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₁₁	101	-	-30.5	-
(1c)	C ₆ H ₅	CH ₃	H	110	-	-29.6	75
(1d)	CH ₃	CH ₃	H	37	93/130	-30.6	72
(1e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	28/2.5	-31.8	63
(1f)	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	-	62/12	-31.0	60
(1g)	CH ₃	C ₆ H ₅	H	85	-	-34.4	70
(1h)	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	88	-	-34.8	65

[a] Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, extern.

Arbeitsvorschrift:

Zu 13.2 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ in 40 ml Diäthyläther gibt man unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 24 Std. 3 g *N,N'*-Dimethylhydrazin in 50 ml Diäthyläther. Beim Einkondensieren von 1.27 g wasserfreiem Ammoniak in die auf -70 °C gekühlte Reaktionslösung entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst. Danach zieht man Äther und Methanol langsam über eine 50 cm-Drehbandkolonne bei 600 Torr, zuletzt bei 400 Torr ab. Fraktionieren des Rückstands ergibt 2,4,6-Trimethylborazin (4) ($K_p = 58\text{--}68^\circ\text{C}/130$ Torr; 0.38 g), eine aus (4) und (1d) bestehende Zwischenfraktion sowie 4.5 g (1d), das plötzlich zu Nadeln erstarrt.

Eingegangen am 12. November 1970 [Z 319]

[*] Dipl.-Chem. D. Nölle und Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

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

[2] K. Niedenzu, P. Fritz u. H. Jenne, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 506 (1964).

[3] H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 16, 357 (1969).

[4] B. M. Michailov, T. K. Kožinskaja, N. S. Fedotov u. V. A. Dorochow, Doklady Akad. Nauk SSSR 127, 1023 (1959).

[5] Unveröffentlichte Ergebnisse.

Chromtrichlorid-tris(aluminiumtrichlorid)

Von Keith Lascelles und Harald Schäfer^[*]

Wir haben beobachtet, daß festes Chrom(III)-chlorid im Temperaturgefälle (500→400 °C) mit gasförmigem Aluminium(III)-chlorid chemisch transportierbar ist. Dies ist auf eine reversible endotherme Reaktion zurückzuführen, durch die